АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ИНСТИТУТ НАУЧНОЙ ИНФОРМАЦИИ

РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ

ХИМИЯ

РЕФЕРАТЫ

77134—82316

*

№ 24 1956

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА

ГЛАВНАЯ РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ
РЕФЕРАТИВНОГО ЖУРНАЛА

Н. В. Агеев, В. В. Алпатов, Г. Д. Афанасьев, В. И. Дикушин, В. Ю. Ломоносов, С. М. Никольский, К. Ф. Огородников, Д. Ю. Панов (председатель редколлегии), В. В. Покшишевский, Л. И. Седов, В. В. Серпинский, Э. В. Шпольский

СОДЕРЖАНИЕ

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ 1
- Методология. История. Научные учреждения и конференции. Преподавание. Вопросы библиографии и научной документации 1

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ 7
- Общие вопросы 7
- Атомное ядро 7
- Атом 9
- Молекула. Химическая связь 10
- Кристаллы 18
- Жидкости и аморфные тела. Газы 35
- Общие вопросы химии изотопов 37
- Термодинамика. Термохимия. Равновесия. Физико-химический анализ. Фазовые переходы 39
- Кинетика. Горение. Взрывы. Топохимия. Катализ . . 48
- Фотохимия. Радиационная химия. Теория фотографического процесса 58
- Растворы. Теория кислот и оснований 60
- Электрохимия 64
- Поверхностные явления. Адсорбция. Хроматография. Ионный обмен 73
- Химия коллоидов. Дисперсные системы 79

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ 84

КОСМОХИМИЯ. ГЕОХИМИЯ. ГИДРОХИМИЯ . . . 90

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ 97
- Теоретические и общие вопросы органической химии 97
- Синтетическая органическая химия 121
- Природные вещества и их синтетические аналоги 175

ХИМИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ . . 200

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ 214
- Общие вопросы 214
- Анализ неорганических веществ 221
- Анализ органических веществ 236

ОБОРУДОВАНИЕ ЛАБОРАТОРИЙ. ПРИБОРЫ, ИХ ТЕОРИЯ, КОНСТРУКЦИЯ, ПРИМЕНЕНИЕ . . . 243

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ 250
- Общие вопросы 250
- Серная кислота, сера и ее соединения 250
- Азотная промышленность 251
- Содовая промышленность . . . . —
- Минеральные соли. Окислы. Кислоты. Основания . 252
- Удобрения . . . .
- Пестициды . . . .
- Электрохимические производства. Электроосаждение. Химические источники тока . . . . . .
- Силикаты. Стекло. Керамика. Вяжущие материалы.
- Получение и разделение газов . . . . . .
- Подготовка воды. Сточные воды . . . . . .
- Переработка твердых горючих ископаемых . . . . .
- Переработка природных газов и нефти. Моторное топливо. Смазки . . . . . .
- Промышленный органический синтез . . . . . .
- Промышленный синтез красителей . . . . . .
- Крашение и химическая обработка текстильных материалов . . . . . .
- Взрывчатые вещества. Пиротехнические составы. . .
- Лекарственные вещества. Витамины. Антибиотики . .
- Фотографические материалы . . . . . .
- Душистые вещества. Эфирные масла. Парфюмерия и косметика . . . . . .
- Каучук натуральный и синтетический. Резина . . .
- Синтетические полимеры. Пластмассы . . . . . .
- Лаки. Краски. Эмали. Олифы, Сиккативы . . . . .
- Лесохимические продукты. Целлюлоза и ее производные. Бумага . . . . . .
- Искусственное и синтетическое волокно . . . . . .
- Жиры и масла. Воски. Мыла. Моющие средства. Флотореагенты . . . . . .
- Углеводы и их переработка . . . . . .
- Бродильная промышленность . . . . . .
- Пищевая промышленность . . . . . .
- Кожа. Мех. Желатина. Дубители. Технические белки.
- Прочие производства . . . . . .

КОРРОЗИЯ. ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ . . . . . .

ПРОЦЕССЫ И ОБОРУДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ . . . . . .
- Процессы и аппараты химической технологии . . .
- Контрольно-измерительные приборы. Автоматическое регулирование . . . . . .

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ. САНИТАРНАЯ ТЕХНИКА

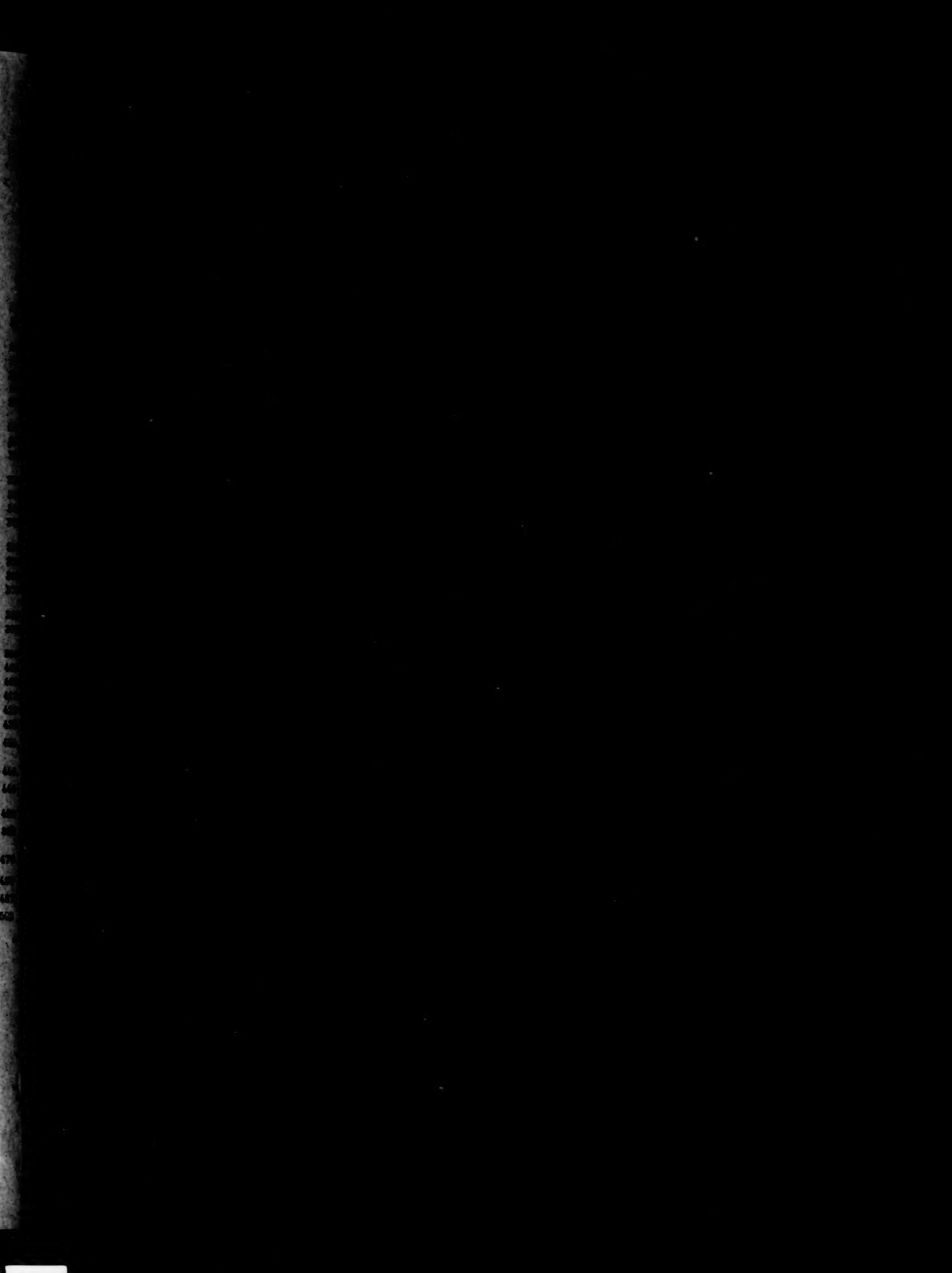
ТАБЛИЦА ПАТЕНТОВ, ВЫДАННЫХ В РАЗНЫХ СТРАНАХ НА ОДНО И ТО ЖЕ ИЗОБРЕТЕНИЕ . .

НОВЫЕ КНИГИ, ПОСТУПИВШИЕ В РЕДАКЦИЮ . .

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ . . . . . .

УКАЗАТЕЛЬ ДЕРЖАТЕЛЕЙ ПАТЕНТОВ . . . . . .

Адрес редакции: Москва Д-219, Балтийский пос., д. 42 Б



XUM

ОПЕЧАТКИ

В Авторском указателе за 1955 год, РЖХимия № 24 замечены опечатки.

Просьба на соответствующие места наклеить прилагаемые исправленные тексты:

К стр. 175, средняя колонка, 5—6 строки сверху

Ворожцов Н. Н., Основы синтеза полупродуктов и красителей, **16420 К**

К стр. 1059, левая колонка, 28—32 строки сверху

Юрченко Г. К. *см.* Садов Ф. И., **15154**
Юрьев Ю. К., Вендельштейн Е. Г. XLIII. Превращение α-ацетофурана, фурфурола и фурфурилиденанилина в N-фенилпиррол, **5609**

ИСПРАВЛЕНИЯ

Просьба на соответствующие места наклеить прилагаемые исправленные тексты:

К РЖХим, 1956, № 11, реферат 34357, 5—9 строки от начала реферата

рационного сока, что обусловливается не слабой кислотоемкостью анионита, а неправильной организацией работы. Существующие аниониты вполне пригодны для очистки всего сока если на верстате завода иметь достаточное кол-во ионита. Подчеркивается необходи-

К РЖХим, 1956, № 12, реферат 36334, весь реферат

36334. **Получение воды для определения электропроводности. Джейкобс** (The preparation of conductivity water. Jacobs S.), Chemistry and Industry, 1955, № 30, 944—946 (англ.)

Описан лабор. аппарат для получения обессоленной воды и устройство для определения ее проводимости. Вода пропускается через колонку со смесью катионо- и анионообменных смол (1 : 2). Проводимость полученной деионизированной воды, равная $0{,}07\cdot10^{-6}$ *ом*$^{-1}$ *см*, изменяется до $0{,}15\cdot10^{-6}$ *ом*$^{-1}$ *см* после пропускания через колонку 7000 *л* дистиллированной воды. Для измерения проводимости вода пропускалась через спец. сосуд с двумя Pt-электродами, соединенными с омметром. В. Б.

Pe

7713
но
м
су
с
(у
7713
м
(
L
и
7713
п
b
(и
771
(
t
C
нов
771
м
р
М
771
J
(
771
в
о
М
S
C
изв
фил
ла
кра
сре
771
с
Т
2
771
ц
М
Х
С

XUM

РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ
ХИМИЯ

Chem. R 1956 no. 77134-82316

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР *В. В. Серпинский.* УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ *И. А. Зайцев*

РУКОВОДИТЕЛИ СЕКТОРОВ И ГРУПП: *Х. С. Багдасарьян, Д. А. Бочвар, Л. М. Броуде, А. И. Бусев, М. Е. Дяткина, В. В. Кафаров, В. Л. Кретович, Д. Н. Курсанов, Б. А. Сасс-Тисовский, В. А. Соколов, К. С. Топчиев, Н. А. Фукс*

Рефераты 77134—82316 **№ 24** **25 декабря 1956 г.**

Referativnyi zhurnal

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

МЕТОДОЛОГИЯ. ИСТОРИЯ. НАУЧНЫЕ УЧРЕЖДЕНИЯ И КОНФЕРЕНЦИИ. ПРЕПОДАВАНИЕ. ВОПРОСЫ БИБЛИОГРАФИИ И НАУЧНОЙ ДОКУМЕНТАЦИИ

77134. Химические проблемы, связанные с применением ядерной энергии в мирных целях. Делимарский (Хімічні проблеми, пов'язані з застосуванням ядерної енергії в мирних цілях. Делімарський Ю. К.) Вісник АН УРСР, 1956, № 7, 19—26 (укр.)

77135. Вёлеровский синтез мочевины — опровержение мистической теории жизненной силы. Штрубе (Wöhlers Harnstoffsynthese — Widerlegung der mystischen Lebenskraft-Theorie. Strube Irene). Wiss. und Fortschr., 1956, № 5, 130—133 (нем.)

77136. О понятии вещества. Пуэнте (Una fundamentación del concepto de sustancia. Puente Heberto A.), Cienc. e invest., 1955, **11**, № 3, 112—117 (исп.)

77137. Флогистонная теория коррозии. Уилбанкс (A phlogiston theory of corrosion. Willbanks Otto L.), J. Electrochem. Soc., 1954, **101**, № 3, 76C (англ.)

О возможности истолкования явлений коррозии на основе представлений флогистонной теории. Д. Т.

77138. Кустарная железоделательная промышленность Китая в эпоху Воюющих царств. Ян Куань (戰國時代的冶鐵手工業 · 楊寬), 新建設, Синьцзяньше, 1954, № 6, 32—37 (кит.)

77139. Успехи древней фармакологии Китая. Хуан Лань-сунь (我國古代藥物學的偉大成就 · 黃蘭孫), 科學大衆, Кэсюэ дачжун, 1954, № 11, 431—433 (кит.)

77140. Химическая технология органических материалов в древней Месопотамии. Леви (Chemical technology of organic materials in ancient Mesopotamia. Levey M.), Scientia (Ital.), 1956, **91**, № 5, 145—150 (англ.), Suppl., 91—97 (франц.)

Судя по древним хим. аппаратам, в Месопотамии были известны приемы возгонки, перегонки, экстрагирования, фильтрации и другие. В третьем тысячелетии до н. э. была хорошо развита практическая технология дубления, крашения, парфюмерное дело, изготовление моющих средств и очистка масел. Д. Т.

77141. Химический состав древних финских цветных сплавов. Каштанов Л. И., Каштанова М. Я. Тр. Ин-та истории естествозн. и техн., 1955, **6**, 202—213

77142. Некоторые данные химического исследования цветных стекол, изготовленных М. В. Ломоносовым. Морачевский Ю. В., Штрихман Р. А. Ж. прикл. химии, 1956, **29**, №9, 1432—1435.

См. также РЖХим, 1954, 14104.

77143. «Taxa Pharmaceutica Posoniensis» — выдающийся труд в нашей фармацевтической литературе. Фундарек (Taxa Pharmaceutica Posoniensis, významné dielo našej farmaceutickej literatúry. Fundárek Radoslav), Českosl. farmac., 1955, **4**, № 6, 313—318 (словац.)

Подробно описывается книга, изданная в Братиславе в 1745 г., содержащая рецептуру и цены лекарств. Приводятся также биографич. сведения о ее авторе (Ян Юстус Торкос, 1699—1770). А. Б.

77144. Библиографическое исследование проникновения сочинения Лавуазье «Traité élémentaire de chimie» в Великобританию и Америку. Дьювин, Кликстейн (A bibliographical study of the introduction of Lavoisier's «Traité élémentaire de chimie» into Great Britain and America. Duveen Denis I., Klickstein Herbert S.), Ann. Sci., 1954, **10**, № 4, 321—338 (англ.)

77145. Из ранней истории химии в штате Южная Каролина. Хок (The early background of chemistry in South Carolina. Hoch J. Hampton), J. Chem. Educ., 1955, **32**, № 8, 431—435 (англ.)

Сведения, относящиеся к периоду конец XVIII в.— начало XIX в. В. А.

77146. Из ранней истории лабораторного обучения химии. Вальден (The early history of chemical laboratory instruction. Walden Paul), Sci. Counselor, 1955, **18**, № 3, 97—100, 110 (англ.)

Исторический обзор за период начало XVII в.— середина XIX в. Сведения относятся в основном к Германии. Д. Т.

77147. О функции химических формул. Об одной дискуссии прошлого столетия. Поттер (On the function of chemical formulae: A nineteenth — century discussion. Potter Owen), Brit. J. Philos. Sci., 1953, **3**, № 12, 359—363 (англ.)

О взглядах Ш. Жерара и О. Лорана. Д. Т.

77148. Картотека рецептов и журнал аптеки Даниела Б. Смита за 1822—23 г. Гриффенхейген (The prescription file and journal of the Daniel B. Smith pharmacy, 1822—23. Griffenhagen George), Amer. J. Pharmacy, 1954, **126**, № 10, 344—352 (англ.)

Описание альбома с рецептами и аптечного журнала филадельфийской аптеки Д. Б. Смита (1792—1883), первого президента Американской фармацевтической ассоциации. Б. Р.

XUM

77149. **Розовая окись цинка. Сир** (The pink zinc oxide. Cyr H. M.), Octagon, 1954, **37**, № 6, 84, 86, 88, 91 (англ.)
Из истории открытия германия и его соединений. В. С.

77150. **Сто лет химического синтеза. Барбье, Бахман** (Un siècle de synthèse chimique. Barbier Henri, Bachmann Pierre), Schweiz. techn. Z., 1955, № 23-24, 434—442 (франц.)
Исторический обзор. Рассматривается, в частности, синтез красителей, фармацевтич. продуктов, душистых в-в, взрывчатых в-в, пластич. материалов, искусственных волокон. Д. Т.

77151. **Столетие промышленного производства алюминия (1854—1954 гг.). Французская алюминиевая промышленность.**— (Centenaire de l'aluminium. Eléments sur l'industrie française de l'aluminium.). Métaux (Corros.-inds), 1954, **29**, № 346, 259—267 (франц.)

77152. **Д. И. Менделеев — основоположник теории химического строения силикатов. Мельниченко Л. Г.**, Тр. Харьковск. политехн. ин-та, 1956, **8**, 21—28
См. также: РЖХим, 1955, 33716; Стекло и керамика, 1950, № 2; Тр. Харьковск. политехн. ин-та, 1952, **1**, вып. 1. Д. Т.

77153. **К истории открытия таутомерии А. М. Бутлеровым. Луцкий А. Е.**, Тр. Харьковск. политехн. ин-та, 1956, **8**, 8—19
Библ. 14 назв.

77154. **К вопросу о возникновении теории нитрования насыщенных углеводородов. Гловацкий** (До питання про створення теорії нітрування насичених вуглеводнів. Гловацький М. Т.), Нариси з історії техн. АН УРСР, 1956, вып. 3, 123—129 (укр.)
Краткий историч. очерк. Библ. 22 назв. Д. Т.

77155. **История учения о формах кристаллических многогранников. Шафрановский И. И.**, В сб.: Кристаллография. Вып. 5. М., Металлургиздат, 1956, 213—247
Библ. 32 назв. Д. Т.

77156. **Крашение хлопка и целлюлозных волокон. Обзор с 1879 г. Тернер** (Dyeing of cotton and cellulosic fibres — Retrospect to 1879. Turner H. A.), Dyer, 1954, **112**, № 10, 775—781 (англ.)

77157. **Обзор развития технологии крашения искусственного шелка. Уилкок** (Review of progress in rayon dyeing. Wilcock C. C.), Dyer, 1954, **112**, № 10. 782— 786 (англ.)
Краткий историч. обзор. Библ. 28 назв. Д. Т.

77158. **Крашение шерсти в последние 75 лет. Берд** (Wool dyeing in the last 75 years. Bird C. L.), Dyer, 1954, **112**, № 10, 787—792 (англ.)
Краткий историч. обзор. Д. Т.

77159. **Развитие технологии крашения трикотажных изделий. Карпентер** (Advance of hosiery dyeing. Carpenter A. W.), Dyer, 1954, **112**, № 10, 793—794, 799—802 (англ.)
Краткий историч. обзор за 75 лет. Д. Т.

77160. **75 лет в ситцепечатании. Хибберт** (75 years of roller printing. Hibbert G. S.), Dyer, 1954, **112**, № 10, 803—807 (англ.)
Краткий историч. обзор. за 75 лет. Д. Т.

77161. **Отбелка в 1879—1954 гг. Барретт, Стабс** (Bleaching 1879—1954. Barrett F. L., Stubbs A. E.), Dyer, 1954, **112**, № 10, 808—812 (англ.)
Краткий историч. обзор развития технологии отбелки текстильных материалов. Д. Т.

77162. **Развитие текстильных химикалий. Кертесс** (Developments in textile chemicals. Kertess A. F.), Dyer, 1954, **112**, № 10, 825, 827, 831, 833 (англ.)
Краткий историч. обзор за 75 лет. Д. Т.

77163. **Электрохимический синтез и электролиз в работах русских ученых дореволюционного периода (К стопятидесятилетию электрохимии в России). Хомутов Н. Е.**, Тр. Моск. хим.-технол. ин-та, 1956, вып. **22**, 175—194

77164. **Электрохимические производства в химической промышленности России конца XIX и начала XX веков [до 1917г.]. Хомяков В. Г., Фиошин М. Я.**, Тр. Моск. хим.-технол. ин-та, 1956, вып. 22, 158—162

77165. **К истории кирпича в России в XI—XX вв. Коноров А. В.**, Тр. Ин-та истории естествозн. и техн. АН СССР, 1956, **7**, 178—224

77166. **Против искажения английскими авторами истории открытия хроматографии. Коштоянц Х. С., Калмыков К. Ф.** (クロマトグラフイー發見史の歪曲を難ず. 發見者は M. S. Tsvet. Koshtoyants Kh. S., Kalmykov K. F.), 化學の領域, Кагаку-но рёики, J. Japan. Chem., 1955, **9**, № 9, 67—69 (япон.)
Перевод. См. РЖхим, 1954, 14118. Д. Т.

77167. **Приоритет русских химиков в открытии водородной связи. Батуев М. И.** (水素結合發見に於けるロシヤ化學者の priority. Batuev M. I.), 化學の領域, Кагаку-но рёики, J. Japan. Chem., 1955, **9**, № 9, 59—66 (япон.)
Перевод. См. РЖХим, 1954, 14118.

77168. **Лавуазье. Дьювин** (Lavoisier. Duveen Denis I.), Scient. Amer., 1956, 194, № 5, 85—88, 91—92, 94 (англ.)
Краткий очерк деятельности Лавуазье в областях: физиология, земледелие, технология, финансы, экономика, народное просвещение, политика. Д. Т.

77169. **Пристли. Вильсон** (Priestley. Wilson Mitchell), Scient. Amer., 1954, **191**, № 4, 68—70, 72—73 (англ.)
Очерк жизни и деятельности. В. А.

77170. **М.-Э. Шеврёль — основоположник химии жиров (К 170-летию со дня рождения). Хашко** (M. E. Chevreul, a zsírkémia megalapítója. (Születésének 170. évfordulójára). Haskó Lajos), Olaj, szappan, kozmetika, 1956, máju — június, 1—7 (венг.)
Очерк жизни и деятельности Шеврёля (1786—1889). Г. В.

77171. **Анри Браконно (1780—1855), предшественник и соперник М.-Э. Шеврёля. Франсуа** (Henry Braconnot. Précurseur ignoré et émule de M.-E. Chevreul. François Th. M-lle), Oléagineux, 1956, **11**, № 6, 365—371 (франц.)
Очерк жизни и деятельности; список трудов; портрет. Д. Т.

77172. **Жан-Франсуа Персо. Жюстен-Мюллер** (J.-F. Persoz. Justin-Mueller Ed.), Teintex, 1955, **20**, № 6, 469—470 (франц.)
Краткий очерк научной деятельности французского химика проф. Ж.-Ф. Персо (1805—1868) в области химии и технологии крашения текстильных материалов. См. также: Zuber, La traité de l'impession de tissus de J. Persoz, Teintex, 1946, март. Д. Т.

77173. **Сент-Клер Девиль. Зерледер** (Sainte-Claire Deville. Zeerleder A. von), Aluminium suisse, 1954, **4**, № 3, 75—77 (нем., франц.)
Об истории открытия Сент-Клер Девилем в 1854 г. первого промышленного метода получения алюминия. Б. Р.

77174. **Анри Сент-Клер Девиль. Гледич** (Henri Sainte Claire Deville 1818—1881. Gleditsch Ellen), Fra Fys. verden, 1954, **16**, № 4, 145—148 (норв.)

77175. **Анри Люсьен Сент-Клер Девиль. Раух** (Henri Lucien Sainte Claire Deville. Zur Hundertjahr-Gedenkfeier. Rauch Ernst), Aluminium (Düsseldorf), 1954, **30**, № 6, 229—232 (нем.)

77176. **Семья Маспратт и британская химическая промышленность. Харди** (The Muspratts and the British chemical industry. Hardie D. W. F.), Endeavour, 1955, **14**, № 53, 29—33 (англ.)
Биографические сведения о членах семьи Маспратт—химиках и промышленных деятелях. Библ. 19 назв. Д. Т.

77177. **Огюст Шейрер-Кестнер. Жюстен-Мюл-**

лер (Auguste Scheurer-Kestner. Justin-Mueller Ed.), Teintex, 1955, **20**, №1, 31—32 (франц.)

Краткий очерк деятельности французского химика-технолога О. Шейрер-Кестнера (1833—1899). В. С.

77178. **О мировоззрении Е. С. Федорова. Соколов Н. М.** В сб.: Кристаллография, Вып. 5. М., Металлургиздат, 1956, 5—23

77179. **Деятельность Е. С. Федорова в области геологии рудных месторождений, Смирнов В. И.** В сб.: Очерки по истории геол. знаний. Вып. 5. М., АН СССР, 1956, 239—247

Краткий очерк. Приведен список трудов, касающихся рудных месторождений, и список главных работ о Е. С. Федорове. Д. Т.

77180. **Бывшие президенты Королевского института химии. Перси Фарадей Франкланд. Чалленджер** (Former presidents of the Institute: Percy Faraday Frankland 1858—1946. Challenger Frederick), J. Roy. Inst. Chem., 1956, **80**, Jan., 3—5 (англ.)

П. Ф. Франкланд (1858—1946) был президентом ин-та в 1906—1909 г. Д. Т.

77181. **Пьер Кюри. Злотовский** (Piotr Curie. Złotowski Ignacy), Problemy, 1956, **12**, № 8, 526—540 (польск.)

См. также РЖХим, 1956, 57101—57107.

77182. **Открытие пенициллина. Дёрфлер** (Die Entdeckung des Penicillins. Dörfler Friedrich), Urania (DDR), 1956, **19**, № 8, 296—301 (нем.)

К 75-летию со дня рождения А. Флеминга. См. также РЖХим, 1956, 70778, 70789. Д. Т.

77183. **Егор Иванович Орлов — виднейший ученый нашей страны. Атрощенко В. И., Некрич М. И.** Тр. Харьковск. политехн. ин-та, 1956, **8**, 3—12

Краткий очерк научной деятельности действ. члена АН УкрССР Е. И. Орлова (1865—1944) в области хим. технологии неорганич. и органич. в-в, физич. химии, технологии силикатов. Приведены список трудов и библ. литературы о нем. Д. Т.

77184. **Генри Жорж Деркс. Беккинг** (Henri George Derx. Becking L. G. M. Baas), Proc. Koninkl. nederl. akad. wetensch., 1954, **57**, № 2, 129—142 (голл.; рез. англ.)

Очерк жизни и деятельности голландского химика-органика и биохимика Г. Ж. Деркса (1894—1953). Приведен список научных трудов. В. С.

77185. **Биография Арнольда Фредерика Голлемана. Вибаут** (Levensbericht van Arnold Frederik Holleman. Wibaut J. P.), Jaarb. Koninkl. nederl. akad. wetensch., 1954—1955, 280—287 (голл.)

Очерк жизни и деятельности известного голландского химика А. Ф. Голлемана (1859—1953). Д. Т.

77186. **Этьенн Одибер.**— (Etienne Audibert.—), Ann. mines, 1955, **144**, Novembre, 33—49 (франц.)

Биография и очерк научных работ Э. Одибера (1888—1954) — видного французского инженера-исследователя и организатора в угольной пром-сти, выполнившего ряд работ по безопасности взрывных работ, шахтному силикозу, теории горения метана, коксованию, сжиганию пылевидного угля, синтезу метанола, получению жидких топлив методом гидрирования. Б. Р.

77187. **Марио Джакомо Леви. Натта** (Mario Giacomo Levi. Natta Giulio), Ricerca scient., 1955, **25**, № 6, 1323—1332 (итал.)

Очерк жизни и деятельности М. Дж. Леви (1878—1954)— президента Итальянского хим. об-ва; приведен список трудов. В. С.

77188. **Марио Джикомо Леви. I. Жизнь и выдающаяся педагогическая деятельность. Назини. II. Основоположник и активный деятель в области химических исследований топлив в Италии. Падовани** (Mario Giacomo Levi. I. Jl maestro nell'insegnamento e nella vita. Nasini Antonio. II. Jl fondatore e propulsore degli studi chimici sui combustibili in Italia. Padovani Carlo), Cazz. chim. Ital., 1956, **86**, № 1-3, 3—18; 19—34 (итал.)

77189. **Марио Джакомо Леви. Коппадоро** (Mario Giacomo Levi. Coppadoro Angelo), Chimica e industria, 1955, **37**, № 1, 2—5 (итал.)

77190. **Руи Густаво Косейру-да-Кошта. Говейа** (Professor doutor Ruy Gustavo Couceiro da Costa. Gouveia A. J. A. de), Rev. Fac. Cienc. Univ. Coimbra, 1955, **24**, 102—109 (порт.)

Некролог Р. Г. Косейру-да-Кошта (1901—1955), физико-химика, проф. химии ун-та в Коимбре. Приведен перечень трудов. Д. Т.

77191. **Памяти профессора Н. А. Валяшко (1871—1955). Луцкий А. Е., Атрощенко В. И.** Тр. Харьковск. политехн. ин-та, 1956, **8**, 225—232

См. также РЖХим, 1956, 42174.

77192. **Научные достижения Ирен Жолио-Кюри. Неводничанский** (Dorobek naukowy Ireny Joliot-Curie. Niewodniczański Henryk), Nauka polska, 1956, **4**, № 2-3, 233—241 (польск.)

См. также РЖХим, 1956, 57113, 57114, 64081.

77193. **К 75-летию Отто Гана. Фламмерсфельд** (Otto Hahn 75 Jahre. Flammersfeld A.), Naturwiss. Rundschau, 1954, **7**, № 3, 93—94 (нем.)

77194. **К 75-летию со дня рождения профессора А. Гамсика. Рихтер** (K sedmdesátým pátým narozeninám profesora A. Hamsíka. Richter A. F.), Chemické listy, 1953, **47**, № 2, 161—167 (чеш.)

Очерк жизни и деятельности почетного проф. Карлова ун-та в Праге А. Гамсика (род. 1878) — специалиста области медицинской и судебной химии. Приведен перечень трудов. А. Б.

77195. **Андрей Иванович Киприанов (К 60-летию со дня рождения). Сыч Е. Д., Бабичев Ф. С.**, Укр. хим. ж., 1956, **22**, № 4, 550—553

Краткий очерк жизни и деятельности А. И. Киприанова (род. 1896), проф. органич. химии Киевского ун-та, действ. члена АН УкрССР, исследователя в области цианиновых красителей и в других областях органич. химии. Д. Т.

77196. **Академик А. Н. Теренин (к 60-летию со дня рождения). Вартанян А. Т.**, Ж. науч. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1956, **1**, № 4, 310—312

См. также РЖхим, 1956, 64086.

77197. **Александр Николаевич Теренин. Неуймин Г. Г.** Оптика и спектроскопия, 1956, **1**, № 4, 449—455

77198. **60-летие профессора Фрица Виндиша. Хен** (Zum 60. Geburtstag von Prof. Dr. Fritz Windisch. Haehn H.), Brauwelt, 1955, **B**5, № 101, 1693 (нем.)

Ф. Виндиш (род. 1895) — проф. биохимии Берлинского ун-та им. Гумбольдта, исследователь в области химии брожения и физиологии клетки. Д. Т.

77199. **60-летие профессора Вильгельма Клемма. Асмус, Фрезениус, Куртенаккер** (Prof. Dr., Dr. h. c. Wilhelm Klemm zum 60. Geburtstag. Asmus E., Fresenius W., Kurtenacker A.), Z. analyt. Chem., 1956, 149, № 1—2, 1—3 (нем.)

В. Клемм (род. 1896) — проф. неорганич. химии и директор Ин-та неорганич. химии Мюнстерского ун-та. Д. Т.

77200. **Жизнь и деятельность Г. Штаудингера. Ивакура** (スタウディンガー博士. 人とその業績. 岩倉義男), プラスチックス, Пурасутиккусу, 1954, **5**, № 1, 32—35 (япон.)

См. также РЖХим, 1956, 57116—57118, 64083.

77201. **Вручение Артуру Цичеру медали Перкина.**—(Presentation of the Perkin Medal to Dr. Arthur Zitscher.—), J. Soc. Dyers and Colourists, 1954, **70**, № 12, 529—530 (англ.)

Медаль присуждена А. Цичеру (Франкфурт-на-Майне) за открытие нового класса азокрасителей на основе ариламидов *о*-оксикарбоновых к-т. Д. Т.

XUM

77202. **Научная деятельность Ларса Онзагера. Керквуд** (The scientific work of Lars Onsager. Kirkwood John G.), Proc. Amer. Acad. Arts and Sci., 1954, **82**, № 7, 298—300 (англ.)

Л. Онзагер — проф. теоретич. химии Йельского ун-та. Краткий очерк в связи с присуждением ему золотой и серебряной медалей Румфорда за работы по термодинамике процессов переноса. И. Р.

77203. **Преподавание химии и исследования в области химии в Фрейберге. Шефер** (Chemische Lehre und Forschung in Freiberg. Schäfer Hans-Georg), Bergakademie, 1955, **7**, № 5, 250—263 (нем.)

Исторический очерк с XII в. до настоящего времени; характеристика деятельности и портреты наиболее выдающихся ученых; хронологич. таблица руководителей кафедр по хим. и смежным дисциплинам и план расположения в г. Фрейберге учебных и научных центров за последние два столетия. Библ. 40 назв. Е. С.

77204. **Химические школы в Великобритании и Ирландии. X. Королевский технический колледж в Глазго. Кранстон. XI. Университетский колледж С. Уэльса в Бангоре. Ангус. XII. Бирмингемский университет. Картер, Стейсн. XIII. Манчестерский университет. Беркхардт. XIV. Университетский колледж в Корке. Рейлли. XV. Университетский колледж в Лестере. Хантер. XVI. Оксфордский университет. Ч. I и II. Хартли. XVII. Бедфордский колледж в Лондоне. Тернер. XVIII. Королевский колледж в Лондоне. Хей** (Schools of chemistry in Great Britain and Ireland. X. The Royal Technical College, Glasgow. Cranston John A. XI. University College of North Wales, Bangor. Angus W. Rogie. XII. The University of Birmingham. Carter S. R., Stacy Maurice. XIII. The University of Manchester (Faculty of Science). Burkhard G. N. XIV. University College, Cork. Reilly Joseph. XV. The University Colledge of Leicester. Hunter Louis. XVI. The University of Oxford. Part I, Part II. Hartley Harold. XVII. Bedford College, London. Turner E. E. XVIII. King's College, London. Hey D. H.), J. Roy. Inst. Chem., 1954, **78**, March, 116—124; June, 291—298; Aug., 405—414; Sept., 448—460; Dec., 610—616; 1955, **79**, Jan., 14—18; March, 118—127; Apr., 174—184; May, 235—238; June, 305—315 (англ.)

Статьи VII—IX см. РЖХим, 1954, 49339—49341 Д. Т.

77205. **Королевское Общество прикладных знаний [Англия].** — (The Royal Society of Arts, 1754—1954.—), Chemistry and Industry, 1954, № 12, 318—320 (англ.)

Сведения об основании о-ва в 1754 г. и о его деятельности за 200 лет, в частности в области химии и хим. технологии. Д. Т.

77206. **Центральный институт промышленных исследований [Норвегия]. Саненген** (Sentralinstitutt for industriell forskning. Sanengen Alf), Tidsskr. kjemi, bergves. og metallurgi, 1953, **13**, № 9, 193—195 (норв.)

Некоторые сведения о задачах ин-та, его организации и тематике в области химии и технич. физики. Д. Т.

77207. **Отчет о деятельности Научного общества им. Макса Планка за период 1 апреля 1952 г. — 31 марта 1954 г. Институт биохимии.—Институт химии.— Исследовательский институт железа. — Исследовательский институт белка и кожи.— Гмелинский институт неорганической химии и смежных областей.— Институт приборостроения.— Исследовательский институт угля.— Институт медицинских исследований [Гейдельберг], Институт химии.—Медицинский исследовательский институт [Гёттинген], Биохимическое отделение, Фармакологическое отделение. — Исследовательский институт металлов, Институт физической химии металлов.— Институт физической химии.—Исследовательский институт силикатов.— Исследовательский институт спектроскопии.** — (Tätigkeitsbericht der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e. V. für die Zeit von 1. 4. 1952 bis 31. 3. 1954. Max-Planck-Institut für Biochemie. — Max-Planck-Institut für Chemie.— Max-Planck-Institut für Eisenforschung.— Max-Planck-Institut für Eiweiss- und Lederforschung. — Gmelin-Institut für anorganische Chemie und Grenzgebiete in der Max-Planck-Gesellschaft z. F. d. W. — Institut für Instrumentenkunde in der Max-Planck-Gesellschaft z. F. d. W. — Max-Planck-Institut für Kohlenforschung.— Max-Planck-Institut für medizinische Forschung, Institut für Chemie.— Medizinische Forschungsanstalt der Max-Planck-Gesellschaft z. F. d. W., Biochemische Abteilung, Pharmakologische und Standard-Abteilung. — Max-Planck-Institut für Metallforschung, Institut für Physikalische Chemie der Metalle.— Max-Planck-Institut für Physikalische Chemie. — Max-Planck-Institut für Silikatforschung. — Forschungsstelle für Spektroskopie in der Max-Planck-Gesellschaft z. F. d. W.—), Naturwissenschaften, 1954, **41**, № 22, 511—512; 514—515; 515—516; 516; 518; № 23, 540; 542; 543; 544—545; 547; 548; № 24, 563—564; 564—565 (нем.)

77208. **Годовые отчеты институтов и клиник Грейфсвальдского университета им. Арндта. Отчетный год 1954. Институт неорганической химии. Бер. Институт органической химии. Бейер. Институт физической химии. Вицман. Институт фармацевтической химии. Поглоудек-Фабини. Фармакологический институт. Вельс. Институт физиологической химии. Хартман** (Jahresberichte der Institute und Kliniken de Ernst Moritz Arndt-Universitat Greifswald. Berichtsjahr 1954. Institut für anorganische Chemie. Bähr G. Institut für organische Chemie. Beyer H. Institut für physikalische Chemie. Witzmann H. Pharmazeutisch-Chemisches Institut. Pohloudek-Fabini R. Pharmakologisches Institut. Wels P. Physiologisch-Chemisches Institut. Hartmann N.), Wiss. Z. E. M. Arndt-Univ. — Greifswald, 1954—1955, **4**, № 3-4, 393—394; 394—396; 397—399; 405—407; 416—417; 419—420 (нем.)

Отчеты за 1953 г. см. РЖХим, 1956, 74020. Д. Т.

77209. **Институт химиков (Индия). Испытания на звание ассистента. Экзаменационная программа. Группа А (аналитическая химия).— Ассистентские экзамены, ноябрь 1952 г. Группа А (аналитическая химия).—** (Institution of Chemists (India). Associationship examination. Syllabus. Group A (Analitical chemistry).— Associationship examination, November, 1952. Group A (Analitical chemistry), J. and Proc. Instn Chemists (India), 1953, **25**, 1, 50—60; 66—73 (англ.)

Общие программы по общей и аналитич. химии. Экзаменационные задания, ноябрь 1952 г. Б. Б.

77210. **Экзаменационная программа Отделения химического образования [Американского химического общества]. Ашфорд** (The examinations program of the Division of Chemical Education. Ashford Theo A.), J. Chem. Educ., 1955, **32**, № 7, 360—363 (англ.)

Отчет Экзаменационного комитета Отделения за 1947—1954 г. Экзаменационная программа — систематическая работа, проводимая комитетом с 1933 г., по разработке, изданию и распространению тестов (экзаменационных заданий) по хим. дисциплинам для ун-тов и колледжей. Число учащихся, экзаменующихся по этим тестам в 1953/54 г.,— от 60 до 75 тыс. Предыдущий отчет см. J. Chem. Educ., 1948, **25**, 280—282. Д. Т.

77211. **К вопросу о химическом обучении в высшей школе. Гвуздзь, Вербер** (W sprawie studiów chemicznych. Gwóźdź Rajmund, Werber Teodor), Życie szkoły wyższej, 1954, № 4, 103—106 (польск.)

Обсуждаются основные вопросы преподавания химии в ун-тах. Отмечается необходимость улучшения оснащения

лабораторий и рационализации теоретич. обучения. Z. Przybyłowicz

77212. **Данные обследования уровня химических знаний оканчивающих высшую школу по разным специальностям. Осборн, Сандерс** (The chemistry profile of the Graduate Record Examination. Osborne R. Travis, Sanders Wilma B.), J. Chem. Educ., 1954, **31**, № 10, 548—550 (англ.)

77213. **Целесообразно ли преподавание химии во второй ступени средней школы? Томсон** (With or without secondary-school chemistry. Thomson Earl W.), J. Chem. Educ., 1953, **30**, № 7, 353—355 (англ.)

Приведены данные анкетного обследования. И. Р.

77214. **К вопросу о новой градации в системе профессионально-технического образования [ФРГ]. Гросс** (Zur Neugliederung des berufsbildenden Schulwesens. Groß Georg), Chemiker-Ztg, 1956, **80**, № 9, 271—274 (нем.)

Приведена характеристика четырех типов учебных заведений. Д. Т.

77215. **Обучение и использование инженеров-химиков. Селлерс** (The training and employment of chemical engineers. Sellers E. S.), Chemistry and Industry, 1955, № 11, 267—270 (англ.)

Рассматриваются вопросы технического профиля инженера-химика в современной пром-сти, принципов подготовки в вузах и рациональной организации начальной стажировки в пром-сти. В. А.

77216. **Роль и задачи инженерной химии. Циборовский, Хоблер** (Rola i zadania inżynierii chemicznej. Ciborowski Janusz, Hobler Tadeusz), Nauka polska, 1954, № 4, 153—158 (польск).

Обсуждается содержание инженерной химии как дисциплины при подготовке инж.-технич. и научных кадров в Польше. К. З.

77217. **Процессы и аппараты химической технологии и инженер по этой специальности. Мялкий** (Verfahrenstechnik und Verfahrensingenieur. Mialki Werner), Chemiker-Ztg, 1954, **78**, № 21, 713—718 (нем.; рез. англ., франц., итал.)

Анализ понятия «инженер по процессам и аппаратам хим. технологии»; объем химико-технологич. сведений в подготовке такого инженера; возможные формы кооперирования трудов инженера по процессам и аппаратам и химика-технолога. В. С.

77218. **Химико-технологическое обучение в институтах Америки. Йосида** (米國の大學における化學·工學·教育. 吉田文武), 化學·工學, Кагаку когаку, Chem. Engng (Tokyo), 1954, **18**, № 3, 129—132 (япон.)

77219. **Состояние обучения в области пластических масс в США. Уайдинг** (Status of plastics education in the U. S. A. Winding C. C.), Plastics Ind., 1953, **11**, № 12, 26—27 (англ.)

Приведены результаты анкетного обследования 36 высших учебных заведений. Д. Т.

77220. **Специальность по керамике в университете г. Лидс [Англия]. Карратерс, Гримшоу, Робертс** (Ceramic education at the University of Leeds. Carruthers T. G., Grimshaw R. W., Roberts A. L.), Refractories J., 1955, **31**, № 9, 507—510 (англ.)

Сведения об учебных планах и программах. Д. Т.

77221. **Государственные полные средние школы с преподаванием химии в штате Айова [США]. Керчевал** (Public high schools offering chemistry in Iowa. Kercheval James W.), Proc. Iowa Acad. Sci., 1954, **61**, 260—264 (англ.)

Статистика, территориальное размещение и список школ. Д. Т.

77222. **Преподавание естественных наук в приходских полных средних школах штата Айова [США]. Керчевал** (Science courses offered in the parochial high schools of Iowa. Kercheval James W.), Proc. Iowa Acad. Sci., 1955, **62**, 253—257 (англ.)

Статистика, территориальное размещение, список школ, преподавание химии. Д. Т.

77223. **Последующая подготовка лиц, имеющих докторскую степень, организуемая канадским Национальным исследовательским советом. Маршалл** (Postdoctorate fellowships of the National Research Council. Marshall J. B.), Chem. in Canada, 1954, **6**, № 9, 34—36 (англ.)

77224. **Методология естественно-научных дисциплин и преподавание химии во второй ступени средней школы. Клубертанц** (The nature of science and the teaching of high-school chemistry. Klubertanz George F.), J. Chem. Educ., 1955, **32**, № 5, 248—252 (англ.)

Методическая статья. Е. С.

77225. **Педагогическое значение освещения социально-экономических факторов в развитии химии. Дейвис** (The educational value of the social relations of chemistry. Davies Mansel), School Sci. Rev., 1954, **35**, № 126, 193 — 198 (англ.)

Методическая статья. Д. Т.

77226. **К методике ознакомления учащихся с числом Авогадро. Фаерштейн М. Г.** Уч. зап. Тираспольск. пед. ин-т, 1956, вып. 1, 121—126

77227. **Простой метод установления электронных формул. Форстер** (Eine einfache Methode zur Aufstellung von Elektronenformeln. Forster E. L.), Monatsh. Chem., 1954, **85**, № 5, 1104—1109 (нем.)

Методическая статья. В. С.

77228. **Наглядное пособие «Тубиль» и преподавание химии. I. Введение.—II. Система «Тубиль» и преподавание в средней школе. Белен. III. Система «Тубиль» и преподавание в высшей школе. Готье** (Le matériel «Toubille» et l'enseignement de la chimie. I. Introduction. M. J. II. Le système «Toubille» dans l'enseignement secondaire. Belin Léon. III. Le système «Toubille» dans l'enseignement supérieur et l'enseignement de la chimie en spéciales. Gauthier Jean), Bull. Union. physiciens, 1954, **48**, № 416, 358; 359—361; 361—364; рис. 365—368 (франц.)

Описание пособия для изготовления моделей молекул и методич. указания. В. С.

77229. **Рисунки моделей структур внутрикомплексных соединений. Смит** (Line drawings of chelate structure models. Smith R. L.), Chemistry and Industry, 1956, № 17, 333 (англ.)

Предложено показывать атомы элементов на рисунках моделей, пользуясь условными обозначениями; приведен ряд примеров. И. Р.

77230. **Электромагнитный спектр в химии. Дейвис** (The electromagnetic spectrum in chemistry. Davies Mansel), J. Chem. Educ., 1954, **31**, № 2, 87—91 (англ.)

Методическая статья. В. С.

77231. **Фазовые равновесия и химический потенциал. Кастеллан** (Phase equilibria and the chemical potential. Castellan Gilbert W.), J. Chem. Educ., 1955, **32**, № 8, 424—427 (англ.)

Методическая статья. Приводятся графич. примеры для ур-ния $d\mu = -SdT + Vdp$. Ю. В.

77232. **Вычисление концентраций ионов водорода в сложных буферных растворах. Кинг** (Calculating the concentrations of the species present in complex buffers. King Edward L.), J. Chem. Educ., 1954, **31**, № 4, 183—187 (англ.)

Методическая статья. Д. Т.

77233. **Демонстрация синтеза аммиака из атмосферного азота. Полосин В. С.** (自大气中氮合成氨的演示實驗.

В. С. 包羅新), 化學通報, Хуасюэ тунбао,1956, № 5, 62—63 (кит.)
Перевод. См. РЖХим, 1956, 11996.

77234. **Школьные опыты по химической переработке жиров и углеводов. Часть 1. Гидрогенизация масла. Часть 2. Переработка крахмала. Часть 3. Гидролиз клетчатки. Часть 4. Получение искусственного волокна. Грабецкий А. А., Цветков Л. А.** (油脂與醣類作化學上加工製造的學生實驗. (一). 油脂氫化. (二). 澱粉加工製造. (三). 纖素維水解. (四). 人造絲製造. 格拉別次基 А. А. 茨維特可夫 Л. А.,), 化學通報, Хуасюэ тунбао, 1955, № 3, 184—185; № 4, 245; № 5, 308; № 6, 371—372 (кит.)
Перевод. См. РЖХим, 1956, 24709.

77235. **Новые достижения в области ионообмена. Арден** (Recent advances in ion exchange. Arden T. V.), School Sci. Rev., 1954, **36**, № 128, 18—24 (англ.)
Общие сведения о катионо- и анионообменниках. Описано лабораторное применение для обессоливания воды и для получения высокоочищенной воды для электропроводности. Рассмотрено применение для очистки водорастворимых органич. в-в и промышленных сточных вод, для обработки вина и в химико-аналитич. практике. Описаны наглядные демонстрационные опыты обессоливания водных р-ров. Д. Т.

77236. **Оценка смачивателей (учебный опыт). Манро** (The evaluation of wetting agents. A student experiment. Munro L. A.), J. Chem. Educ., 1954, **31**, № 2, 85—86 (англ.)
Описан упрощенный прибор и методика работы с ним. Определяют время погружения мотка пряжи при разных конц-иях смачивателя и вычерчивают кривую. Различные детергенты сравнивают, определяя конц-ию, при которой моток тонет за 25 сек. М. С.

77237. **Простые опыты с мылом. Хейлигман** (Einfache Versuche mit Seife. Heiligmann Werner), Aus Heimat, 1956, **64**, № 7-8, 132—134 (нем.)
Описано 6 опытов для преподавания и для любительских занятий. Д. Т.

77238. **Иноязычные элементы в переводах на английский язык. Хаген** (Foreign residues in English. How to read translation. Haagen Ernst van), J. Chem. Educ., 1955, **32**, № 3, 123—127 (англ.)
Обсуждается вопрос о точной эквивалентности слов и терминов при переводе с европейских языков на английский. Приведены примеры и справочная таблица (∽300 терминов). Т. Л.

77239 К. **Очерки химии. Шишке** (Přehled chémie. Šiške Vladimír. Bratislava, ŠNTL, 1954, 111 [2] str., 13 Kčs)(словац.)

77240 К. **Химические расчеты. Изд. 2-е. Цалус** (Obliczenia chemiczne. Wyd. 2. Całus Henryk. Warszawa, Państw. Wydawn. Techn., 1956, 207, 1 nlb. s., il., 9 zł.) (польск.)

77241 К. **Химия. Учебник для VII класса семилетней и средней школы. Кирюшкин Д. М.** (Йəттə жиллик, вə оттура мəктəплəрнин йəттинчи синипи үчүн дəрислик. Кирюшкин Д. М.) Алмату, Казак ССР Окуш-педагогика нəшрияти, 1954, 151 с.) (уйгур.)

77242 К. **Неорганическая и общая химия. Часть 2. Старонка** (Chemia nieorganiczna i ogólna. Cz. 2. Staronka Wilhelm. Kraków, Państw. Wydawn. Nauk., 1955, 414 s., il., 17 zł. Tekst maszynopis powiel.) (польск.)

77243 К. **Неорганическая химия для VII класса гимназии. Арсениевич** (Неорганска хемија за VII разред гимназије. Арсенијевић Станимир Р. Београд, «Научна књига», 1956, 151 стр.) (сербохорв.)

77244 К. **Экспериментальное введение в химию. Изд. 4-е, перераб. и испр. Антропов** (Experimentelle Einführung in die Chemie. 4. neubearb. und verb. Aufl. Antropoff Andreas von. Baden-Baden, Verl. angew. Wiss., 1955, 94, S., ill. 9.80 DM) (нем.)

77245 К. **Лекции по общей и неорганической экспериментальной химии. Тило** (Vorlesungen über allgemeine und anorganische Experimentalchemie. Thilo Erich. Berlin, Dtsch. Verl. Wiss., 1955, XII, 359 S., ill., 22.30 DM) (нем.)

77246 К. **Общая и физическая химия. Часть I. Изд. 4-е, перераб. Шульце** (Allgemeine und physikalische Chemie. T. 1.4. neubearb. Aufl., Schulze Werner. Berlin, de Gruyter, 1955, 138 S., 2.40 DM) (нем.)

77247 К. **Задачи по физической химии. Силлен** (Problems in physical chemistry. Sillén Lars Gunnar. Bailey, 1955, 370 p., 59 sh.) (англ.)

77248 К. **Лабораторные упражнения по физической химии. Учебник для IV класса промышленной химической школы. Уэр** (Laboratorní cvičení z fysikální chemie. Učebni text pro 4. roč. prům. škol. chemickych. Uher Otto. Praha, SPN, 1955, 178, [2] s., il., 6,20 Kčs.) (чеш.)

77249 К. **Химическая технология. Учебник для специальных школ. Шимек** (Chemická technologie. Učební text pro odborné školy. Šimek Zdeněk. Praha, SPN, 1956, 334, [1] s., il., 11, 80 Kčs) (чеш.)

77250 К. **Элементы технологии органических веществ.** Ред. **Вэнту** (Elemente de tehnologie chimică organică. Coordonatorul lucrarii. Văntu Valeriu. Bucureşti, Ed. tehnică, 1954, 518 p. cu fig., 35,10 lei) (рум.)

77251 Д. **О диалектике форм движения материи в неорганической природе. Масько В. А.** — Автореф. дисс. канд. филос. н. Киевск. ун-т. Киев, 1955, 16 стр.

77252 Д. **Основы химического производства в лекционном курсе неорганической химии пединститутов в свете задач профессионально-педагогической направленности преподавания. Алибекова Ф. М.** — Автореф. дисс. канд. пед. н. Азерб. пед. ин-т, Баку, 1956

См. также: Понятие гомологич. ряда 78022. Номенклатура органич. химии 78020, 78021. История: иск. радиоактивность 77276; полярография 77732; хим. произ-ва 78613; стеклоделие 78786; керамич. пром-сть 78821; брод. пром-сть 79963; перераб. рыбы 80316. Персоналии: Штаудингер Г. 78268; Костычев С. П. 23215Бх. Институты: химиотерапия 23800Бх. Ассоциации: керамика 78791; броматология 79999; приборостроение 80382. Конференции: атомная спектроскопия 77279, 77316; горение 77615; полярография 77730, 77733; органич. химия 78013; высокомолек. соед. 78266, 78267; хим. перераб. угля 78994; химия нефти 79007, 79008; броматология 79999; хим. аппаратура 80347; приборостроение 80382; техн. безопасности 80411; биохимия 22768Бх, 22769Бх; витаминология 22993Бх. Уч. оборудование 78583. Уч. лит-ра: неорганич. химия 77865; аналитич. химия 78416, 78418; органич. химия 78023—78032; технология кожи 80176; проц. и апп. хим. технологии 80348. Справ. лит-ра: тепловые св-ва газов 77480; потенциалы полуволн неорганич. деполяризаторов 77735; лаки и краски 79691; макар. произ-во 80132.

НОВЫЕ ЖУРНАЛЫ

77253. **The International Journal of Applied Radiation and Isotopes (Международный журнал по вопром применения излучений и изотопов).** New York — London, Pergamon Press (англ.)
Выходит с 1956 г. №1/2 — июль. Подписная плата за том — 17 долл., 6 ф. ст.; для индивидуальных подписчиков — 9,80 долл., 3 ф. 10 ш. (Сокращенное название в РЖ—Internat. J. Appl. Radiat. and Isotopes).

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ.

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

77254. К обоснованию статистической теории Томаса — Ферми. Тейс (Zur Begründung der Thomas-Fermischen statistischen Theorie. Theis W. R.), Z. Phys., 1955, **142**, № 5, 503—510 (нем.)

По методу квантовомеханич. матрицы плотности получены строгие ур-ния, которым подчиняется функция распределения в фазовом пространстве для системы N невзаимодействующих фермионов, находящихся во внешнем потенциальном поле. Матрица плотности $\langle q'|\rho|q''\rangle = \sum_{n=1}^{N-1} \Psi_n(q')\Psi_n^*(q'')$, описывающая основное состояние системы, удовлетворяет ур-ниям эрмитовости $\rho^+ = \rho$, принципу Паули $\rho^2 = \rho$ (собственные значения матрицы плотности равны 0 или 1, без учета спина электрона), требованию нормировки $Sp\rho = N$ и условию минимума математич. ожидания энергии: $\min Sp(\rho H)$. С помощью следующего преобразования Фурье квантовомеханич. оператором A однозначно сопоставляются функции фазовых переменных: $A_{ph}(p, q) = \int \langle q - q'/2 | A | q + q'/2\rangle e \times \times e^{ipq'/h} dq'$, $\langle q_1 | A | q_2\rangle = (1/h) \int A_{ph}(p, (q_1 + q_2)/2) \times \times e^{-ip(q_2 - q_1)/h} dp$. Аналогичное преобразование имеет место для квантовомеханич. операторов, взятых в импульсном представлении. С применением этого преобразования к вышеприведенным ур-ниям найдены точные ур-ния, которым должна удовлетворять функция распределения $hf(p, q)$, являющаяся изображением квантовомеханич. матрицы ρ в фазовом пространстве: $f(p, q)$ вещественна (1); $h\{[\cos(h/2)(\partial^2/\partial p_1 \partial q_2 - \partial^2/\partial p_2 \partial q_1)] \times \times f(p_1 q_1) \cdot f(p_2, q_2)\}_{p_1 = p_2 = p;\, q_1 = q_2 = q} = f(p, q)$ (2); $\int f(p, q) \times \times dp dq = N$ (3); $f(q)$ реализует минимум функционала $\int f(p, q) \mathrm{H}(p, q)\, dp\, dq$ (4), где $\mathrm{H}(p, q)$ — классич. функция Гамильтона. Если в ур-нии (2) ограничиться первым членом разложения косинуса в ряд, то полученные ур-ния приводят к функции распределения Томаса — Ферми: $hf(p, q) = 1$ при $\mathrm{H}(p, q) \leqslant \mathrm{H}_0$ и $f(p, q) = 0$ при $\mathrm{H}(p, q) > \mathrm{H}_0$. Автор отмечает, что функция Томаса — Ферми наиболее грубо аппроксимирует решение ур-ния (2) вблизи поверхности скачка $\mathrm{H} = \mathrm{H}_0$. В двух случаях: а) $v(q) = 0$ и б) заняты все состояния — функция Томаса — Ферми точно удовлетворяет системе ур-ний, полученных автором. Для случая гармонич. осциллятора автор сравнивает точное решение ур-ний (1)—(4) с распределением Томаса — Ферми. Т. Р.

77255. Связь между сверхтекучестью и сверхпроводимостью. Шафрот (Connection between superfluidity and superconductivity. Schafroth M. R.), Phys. Rev., 1955, **100**, № 2, 502—505 (англ.)

Рассматривается связь между явлениями сверхтекучести и сверхпроводимости в рамках модели идеального бозе-газа. Ю. К.

77256. Проблема реологии. Оценка современного состояния. Бранкер (The problem of rheology. A current appraisal. Brancker A. V.), Petroleum, 1955, **18**, № 10, 373—380 (англ.)

Краткий обзор. Е. С.

77257 К. Физическая химия некоторых повседневных явлений. Хижевский (Chemia fizyczna niektórych zjawisk życia codziennego. Chyżewski Eugeniusz. Warszawa, PWN, 1955, 311 s., il., 8.10 zł) (польск.)

АТОМНОЕ ЯДРО

77258. Новая интерпретация моделей ядра. Савицкий (Nowa interpretacja modeli jądrowych. Sawicki Jerzy), Postępy fiz., 1956, **7**, № 3, 195—215 (польск.)

77259. Оболочечная структура ядра. Прайс (Shell structure in the nucleus. Pryce M. H. L.), Discovery, 1956, **17**, №7, 278—281 (англ.)

Обзорная статья. Р. Ф.

77260. Упругое рассеяние 90 *Мэв* нейтронов медью. Шах, Гатха (The elastic scattering of 90 MeV neutrons by copper. Shah G. Z., Gatha K. M.), Current Sci., 1956, **25**, № 4, 113—114 (англ.)

В работе, опубликованной ранее (РЖФиз, 1955, 13361), распределение ядерной плотности для легких элементов было получено из анализа эксперим. данных по рассеянию протонов с E 340 *Мэв* на ядрах с использованием первого борновского приближения. Использование влияния приближения позволяет получить распределение $\rho(r) = a_1 \exp(-b_1 \overline{r^2}) + a_2 \exp(-b_2 \overline{r^2}) \{1 - b_3 \overline{r^2} + b_4 \overline{r^4}\}$, где $a_1 = 0{,}12 \cdot 10^{39}$ *см*$^{-3}$; $a_2 = 0{,}25 \cdot 10^{39}$ *см*$^{-3}$; $b_1 = 8{,}62 \cdot 10^{26}$ *см*$^{-2}$; $b_2 = 1{,}09 \cdot 10^{26}$ *см*$^{-2}$; $b_3 = 0{,}44 \cdot 10^{26}$ *см*$^{-2}$; $b_4 = 0{,}13 \cdot 10^{52}$ *см*$^{-4}$. Применяя это распределение к ядерной модели с комплексным потенциалом, можно получить потенциал $V(r) = -\hbar v \rho(r)(\overline{n}_1 + i\overline{n}_2)$, где n_1 и n_2 — коэфф. преломления ядра, равные 42 и 14 *мбарн* соответственно. Проведено сравнение приведенных выше результатов с данными по рассеянию нейтронов с E 90 *Мэв* на Cu. Показано, что приведенный ядерный комплексный потенциал хорошо согласуется с эксперим. данными. Г. С.

77261. О состоянии ядра N^{15} с изотопическим спином $T = {}^3/_2$. Бартоломью, Литерленд, Пол, Гов (Note on the $T = {}^3/_2$ state in N^{15}. Bartholomew G. A., Litherland A. E., Paul E. B., Gove H. E.), Canad. J. Phys., 1956, **34**, № 1, 147 (англ.)

Анализ данных по р-циям $C^{14}(d, p)C^{15}$ и $C^{14}(p, \gamma)N^{15}$ приводит авторов к заключению, что состояние ядра N^{15} с изотопич. спином $T = {}^3/_2$ соответствует основному состоянию C^{15}. Б. Ш.

77262. Свойства энергетической поверхности тяжелых ядер. Колесников Н. Н., Ж. эксперим. и теор. физики, 1956, **30**, № 5, 889—899 (рез. англ.)

Произведено подробное изучение свойств энергетич. поверхности тяжелых ядер в отдельности для каждого из четырех типов четности ядер. Показано, что при одних и тех же массовых числах A массы ядер в зависимости от четности Z достигают миним. значений при несколько различных значениях Z. Выясняется характер оболочек $N = 126$ и $Z = 82$. Результаты сравниваются с обычными ф-лами энергии связи. Р. Ф.

77263. Ориентирование ядер Ce^{141} и Nd^{147}. Амблер, Хадсон, Теммер (Alignment of cerium-141 and neodymium-147 nuclei. Ambler E., Hudson R. P., Temmer G. M.), Phys. Rev., 1955, **97**, № 5, 1212—1221 (англ.)

Радиоактивные ядра Ce^{141} и Nd^{147} ориентировались магнитно-радиочастотным методом Блини (Bleaney B., Proc. Roy. Soc., 1951, **A64**, 315). Найдена анизотропия γ-излучений с E 142 *кэв* для Ce^{141} и E 92 и 530 *кэв* для Nd^{147}. Показано, что γ-переходы с E 142, 92 и 530 *кэв* могут быть идентифицированы как $M1$, $M1 + E2$ и $E2$ соответственно. Приведены схемы распада Ce^{141} и Nd^{147}. Р. Ф.

77264. Новые данные по сопоставлению энергий связи средних* ядер. Кравцов В. А., Изв. АН СССР, сер. физ., 1955, **19**, № 3, 377—384

Обсуждаются данные по измерению масс средних ато-

XUM

мов, связанные с появлением новых масс-спектрометрических данных (РЖФиз, 1955, 8625) по изучению атомов-изотопов элементов с порядковыми $31 \leqslant Z \leqslant 41$. Приложена таблица новых значений масс атомов и энергий связи их ядер, находящихся в соответствии с новыми эксперим. данными. В таблице содержатся 162 массы атомов изотопов и энергии связи их ядер с массовыми числами в интервале $68 \leqslant A \leqslant 104$. Энергии связи, полученные этим способом, следующие (в *Мэв*): Zn^{68} 595,10±±0,10, Zn^{69} 601,61±0,06, Zn^{70} 611,01±0,08, Ga^{68} 591,42±±0,19, Ga^{69} 601,73±0,06, Ga^{70} 609,59±0,08, Ga^{71} 618,75±±0,14, Ge^{69} 598,71±0,07, Ge^{70} 610,55±0,09, Kr^{86} 749,12±±0,12, Kr^{87} 754,70±0,13, Pb^{87} 757,63±0,10, Sr^{86} 748,69±±0,10, Sr^{87} 757,12±0,10, Sr^{88} 768,23±0,14, Sr^{89} 774,81±±0,16, Y^{89} 775,50±0,16, Zr^{89} 771,92±0,17, Zr^{90} 784,22±±0,22, Zr^{91} 791,44±0,23, Zr^{92} 800,15±0,24, Zr^{93} 806,92±±0,20, Nb^{92} 797,40±0,28, Nb^{93} 806,20±0,20, Nb^{94} 813,41±±0,20. Р. Ф.

77265. **Захват орбитального электрона в Ta^{179}. Бизи, Цаппа, Циммер** (Orbital electron capture in ^{179}Ta. Bisi A., Zappa L., Zimmer E.), Nuovo cimento, 1956, **4**, № 2, 307—312 (англ.; рез. итал.)

Исследовался захват *K*- и *L*-электронов в Ta^{179}, полученном бомбардировкой HfO_2 дейтронами с *E* 26 *Мэв*. Распад Ta^{179} исследовался при помощи люминесцентного γ-спектрометра и пропорционального счетчика, включенных на совпадение, причем благодаря использованию амплитудного дискриминатора импульсов отмечались лишь импульсы, принадлежащие к избранному фотомаксимуму. При исследовании γ-излучения найдены максимумы интенсивности с *E* 55 и 740 *кэв*. Найдено отношение *L* / *K*-захватов, равное 1,4±0,4. Соответствующая энергия перехода $E_0 = 94+9(-4)$ *кэв*. $T_{1/2}$ распадов, следующих за захватом *K*- и *L*-электронов, согласуется с $T_{1/2}$ 600 дней. Г. С.

77266. **Нейтронно-дефицитные изотопы Pb и Tl. I. Изомеры Pb и Tl. Бергстрём, Вапстра** (Neutron deficient isotopes of Pb and Tl. I. Isomers of Pb and Tl. Bergström I., Wapstra A. H.), Philos. Mag., 1955, **46**, № 372, 61—64 (англ.)

Сделана попытка выявления закономерностей в некоторых свойствах указанных изотопов, интересных с точки зрения изомерии. Найден изомерный переход $i_{13/2} \to f_{5/2}$ в изомере Pb^{207m} с $T_{1/2}$ 0,9 сек, причем авторы считают, что такие переходы типичны для нечетных изотопов с $N<126$. Опыты авторов показали, что Pb^{203} следует приписать короткоживущую γ-активность с E_γ 0,9 и 0,5 *Мэв* и $T_{1/2}$ 10 сек., материнским в-вом которой является Bi. Данные по Pb^{199} и Pb^{197} показывают, что они имеют изомерные уровни с $T_{1/2}$ 12 мин. и ~1 часа соответственно. $T_{1/2}$ уменьшается при приближении к магич. числу $N = 126$. Авторы отождествляют 25-минутную активность Pb^{198m} с 42-минутной активностью Pb^{197}. Приводятся данные относительно нечетно-нечетных изотопов Tl^{198m}, Tl^{200} и Tl^{202m}, а также относительно четно-нечетных изотопов Tl. Показано, что $T_{1/2}$ изомерного состояния изотопов Tl будет малым, и можно объяснить, почему изомер найден только у одного четно-нечетного изотопа таллия — Tl^{197}. Приводятся схемы распада Pb^{206m}, Pb^{204m}, Pb^{202m}, Tl^{202m}, Tl^{200} и Tl^{198m}. П. Ш.

77267. **Период полураспада спонтанного деления Cm^{246}. Фрид, Пайл, Стивенс, Хёйзенга** (Spontaneous fission half-life of Cm^{246}. Fried S. M., Pyle G. L., Stevens C. M., Huizenga J. R.), J. Inorg. and Nuclear Chem., 1956, **2**, № 5—6, 415—416 (англ.)

Cm^{246} выделен из продуктов распада Pu^{246} с $T_{1/2}$ 11,2 дней, причем Am^{241} использовался как индикатор. С помощью масс-спектрометрических измерений найден $T_{1/2}$ Cm^{246}, равный $(2,0\pm0,8)\cdot10^7$ лет. Г. С.

77268. **Сложный α- и γ-спектр $Cf^{250,252}$. Асаро, Стивенс, Харви, Перлман** (Complex alpha and gamma spectra of $Cf^{250,252}$. Asaro Frank, Stephens Frank S. Jr, Harvey B. G., Perlman I.), Phys. Rev., 1955, **100**, № 1, 137—142 (англ.)

В области тяжелых элементов исследования α-распада четно-четных ядер указывают на некоторые закономерности, относящиеся к уровням энергии и избирательной заселенности различных ядерных уровней α-частицами. Эти данные не согласуются с теорией α-распада. В работе делается попытка проследить эти отклонения для Cf^{250} и Cf^{252} с $T_{1/2}$ 10 и 2 года соответственно. γ-Спектр изотопов Cf измерялся в совпадении с α-частицами с помощью α-спектрографа и счетчика совпадений. Найдены группы α-частиц с *E* 6,112 и 6,069 *Мэв*, принадлежащие Cf^{252}, и α-группы с *E* 6,024 и 5,980 *Мэв*, относящиеся к Cf^{250}. γ-Лучи с *E* 42 и 100 *кэв* отнесены к Cf^{252}. Приведены схемы распада. γ-Излучение с *E* 100 *кэв* интерпретируется как переход между двумя вращательными уровнями. Исследования показывают, что отклонение от простой теории α-распада имеет место также и для $Cf^{250,252}$. Г. С.

77269. **Новые γ-лучи при распаде Np^{239}. Лефевр, Кайндерман, Ван-Тёйл** (New gamma rays in the neptunium-239 decay. Lefevre Harlan W., Kinderman Edwin M., Van Tuyl Harold H.), Phys. Rev., 1955, **100**, № 5, 1374 (англ.)

При изучении излучения высокоактивных образцов Np^{239} на сцинтилляционном спектрометре были обнаружены две неизвестные γ-линии с *E* 440 и 490 *кэв*, отнесенные к Np^{239}. Число γ-квантов на распад для γ-линий 440 и 490 *кэв* равно $1,6\cdot10^{-4}$ и $1,9\cdot10^{-4}$ соответственно. Предполагается, что оба γ-излучения возникают при высвечивании возбужденного уровня Np^{239} с *E* 490 *кэв*. Р. Ф.

77270. **Электронные спектры Pu^{239} Pu^{240} и Pu^{241}. Шлягин К. Н.,** Ж. эксперим. и теор. физики, 1956, **30**, № 5, 817—823 (рез. англ.)

Исследованы электронные спектры Pu^{239}, Pu^{240} и Pu^{241} с $T_{1/2}$ 24 400, 6000 и 10 лет. Энергетич. β-спектры изотопов Pu получены с помощью магнитного β-спектрометра. Электроны регистрировались Г.— М.-счетчиком. Pu^{239}, Pu^{240} и Pu^{241} получены из р-ций $U^{238}(n,\gamma)U^{239} \xrightarrow[23,5\text{ мин}]{\beta} Np^{239} \xrightarrow[2,3\text{ дня}]{\beta} Pu^{239}$; $Pu^{239}(n,\gamma)Pu^{240}$; $Pu^{240}(n,\gamma)Pu^{241}$. Ряд электронных линий в полученных β-спектрах являются конверсионными линиями U^{235} и U^{236}. По линиям электронов конверсии определены E_γ переходов в U^{235} и U^{236}: 12,5; 38,3; 50,8; 117 и 44,6 *кэв* соответственно. Показано, что β-спектр Pu^{241} имеет разрешенную форму. Приведена схема распада. Г. С.

77271. **Измерение периода полураспада Pu^{241}. Роз, Милстед** (A measurement of the half-life of Pu^{241}. Rose B., Milsted J.), J. Nuclear Energy, 1956, **2**, № 4, 264—276 (англ.)

Измерен $T_{1/2}$ Pu^{241} образованного в р-ции $U^{238}(n,\gamma)U^{239} \xrightarrow{\beta} Np^{239} \xrightarrow{\beta} Pu^{239} \xrightarrow{n} Pu^{241}$. Вследствие α-распада с *E* 20 *кэв* Pu^{241} переходит в α-активный Am^{241} с $T_{1/2}$ 470 лет и E_α 59,6 *кэв*. Измерение γ-излучения Am^{241} с E_γ 60 *кэв* позволяет определить $T_{1/2}$ Pu^{241}. Измерение γ-излучения из распада Am^{241} ведется с помощью пропорционального счетчика. $T_{1/2}$ Pu^{241} найден равным 12,95±0,28 лет. Г. С.

77272. Измерения электронов конверсии из кулоновского возбуждения редкоземельных элементов. Хус, Бьеррегор, Эльбек (Measurements of conversion electrons from coulomb excitation of the elements in the rare earth region. Huus Torben, Bjerregaard Jørgen H., Elbek Bent.), Kgl. danske vid selskab. Mat.-fys. medd., 1956, **30,** №17, 72 pp. (англ.)

Рассмотрены эксперим. задачи, связанные с измерением конверсионных электронов, порожденных кулоновским возбуждением элементов с Z 25, 26, 47, 60, 62, 75, 77, 78, 79. Приведенные вероятности переходов, полученные из результатов измерения конверсионных электронов, сравниваются вероятностями переходов, полученными из величин $T_{1/2}$. Ядерные моменты вычислены из энергий возбуждения и вероятностей переходов с помощью объединенной ядерной модели. Сравнение экспериментов с теорией дает хорошее согласие. Р. Ф.

77273. Нахождение сечения поглощения медленных нейтронов 9,2-часовым Xe^{135} методом отрицательной активации. Фридман, Туркевич, Адамс, Шугарман, Рейнор, Станг (The slow-neutron absorption cross-section of 9.2-h Xe^{135} by the method of negative activation. Freedman M. S., Turkevich A., Adams R. M., Sugarman N., Raynor S., Stang L. G., Jr), J. Inorg. and Nuclear Chem., 1956, **2,** № 5-6, 271—285 (англ.)

Измерено сечение поглощения тепловых нейтронов Xe^{135} с $T_{1/2}$ 9,2 часа. Сечение определялось двумя методами: методом, основанным на облучении двух образцов Xe^{135} пучками нейтронов различной интенсивности, и другим, основанным на измерении уменьшения радиоактивности образца при облучении его нейтронами. Xe^{135} является членом радиоактивного ряда Te^{135} (< 2 мин.) → J^{135} (6,2 час.) → → Xe^{135} (9,2 час.) [→ Xe^{135m} (15,6 мин.)] → Cs^{135} ($3{,}0\cdot10^{6}$ лет) → → Ba^{135} стаб. Образцы Xe^{135} содержат Xe^{133} с $T_{1/2}$ 5,3 дня. Сечение найдено равным $2{,}58 \pm 0{,}20\cdot10^{-18}$ *см*² для медленных нейтронов с T 400°K. Г. С.

77274. Число нейтронов, испускаемых при делении. Дивен, Мартин, Ташек, Террелл (Multiplicities of fission neutrons. Diven B. C., Martin H. C., Taschek R. F., Terrell J.), Phys. Rev., 1956, **101,** № 3, 1012—1015 (англ.)

Большой жидкостной сцинтиллятор, имеющий приблизительно 80%-ную эффективность регистрации нейтронов, использовался для измерения числа нейтронов, испускаемых при спонтанном делении Pu^{240}, Cm^{244}, Cf^{252} и при делении U^{233}, U^{235} и Pu^{239} под действием нейтронов с E 80 *кэв*. Показано, что распределение вероятности испускания при одном акте деления 0, 1, 2... нейтронов близко к биномиальному типу. Р. Ф.

77275. α-Радиоактивность. Перлман, Асаро (Alpha radioactivity. Perlman I., Asaro Frank), Annual Rev. Nuclear Sci., Vol. 4., Stanford, Calif., 1954, 157—190 (англ.)

77276 К. Открытие искусственной радиоактивности. Савель (La découverte de la radioactivité artificielle. Savel Pierre. Paris, Union ration., 1954, 16 p., 80 fr.) (франц.)

77277 Д. Фотораспад кислорода. Паттон (Photodisintegration of oxygen. Patton Benjamin Joseph. Doct. diss., Univ. Pennsylviania, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15,** № 10, 1881—1882 (англ.)

Изучались фотопротоны, полученные при облучении O-мишени тормозным излучением из бетатрона. Исследование велось методом ядерных эмульсий. Р. Ф.

См. также: Элементарные частицы, атомное ядро 77318. Ядерная аппаратура 78570—78575. Радиоактивные изотопы 77492—77495, 77498, 77500, 77502, 77503

АТОМ

77278. Свойства атомов при сверхвысоких давлениях. Капустинский А. Ф., Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1956, № 4, 427—434

По мере сжатия атомов хим. элементов до сверхвысоких давлений: а) сначала происходит переход электронов на незаполненные, но допустимые принципом запрета Паули глубокие энергетич. уровни, что ведет к «вырождению» нормальных свойств атомов и видоизменяет весь строй периодич. системы элементов; б) затем происходит «раздавливание» электронных оболочек и «обобществление» электронов, ведущее к полному устранению хим. различий между частицами и к возникновению универсального металлич. состояния материи. Рассмотрены термодинамич. квантовохим. и сейсмологич. данные, подтверждающие сформулированные выше положения; высказана гипотеза о зональном строении земного шара и о физ.-хим. свойствах геохим. оболочек. Резюме автора

77279. Симпозиум по атомной спектроскопии, организованный Национальной лабораторией в Аргонне. Бови (Atomic spectroscopy symposium at the Argonne National Laboratory. Bovey L. F. H.), Nature, 1956, **177,** № 4512, 737—738 (англ.)

Сообщается тематика работ, доложенных на симпозиуме по атомной спектроскопии, организованном Национальной лабораторией в Аргонне. Н. Я.

77280. Структура спектра однократно ионизованного брома. Бхупала-Рао (Structure of the spectrum of singly ionised bromine. Bhupala Rao Y.), Indian J. Phys., 1956, **30,** № 2, 95—96 (англ.)

Изучен спектр Br II в области λ 400—9000A. Определены новые уровни и классифицировано ~250 линий. Данные об уровнях приведены в таблице. Н. Я.

77281. Спектр *L*-флуоресценции плутония. Кошуа, Манеску (Spectre de fluorescence *L* du plutonium. Cauchois Yvette, Manescu Ioana), C. r. Acad. sci., 1956, **242,** № 11, 1433—1436 (франц.)

При помощи 10 *мг* окиси плутония, нанесенной на экран, поставленный наклонно к возбуждающему излучению, наблюдались спектры поглощения и испускания в области 600—1000 X-единиц. Найдено около двадцати новых линий *L*-флуоресценции и промерены их интенсивности по отношению к *K*-линиям, излучаемым элементами с Z от 35 до 48 в тех же условиях. Малое кол-во плутония не позволило получить более полных результатов в этой спектральной области. В. А.

77282. Тонкая структура атома водорода. Лэмб (Fine structure of the hydrogen atom. Lamb Willis E., Jr), Science, 1956, **123,** № 3194, 439—442 (англ.) Обзор.

77283. Тонкая структура линии He^{3} II λ 4687A с учетом лембовского сдвига термов n $S_{1/2}$. Киреев П. С., Докл. АН СССР, 1956, **108,** № 2, 226—227

При помощи эталона Фабри — Перо (толщина 2 и 2,5 *мм*) исследована тонкая структура линии He^{3} II λ 4687A. Источник света — разрядная трубка с полым катодом, охлаждаемым жидким азотом. Изучаемая линия разрешена на четыре группы, каждая из которых состоит из нескольких компонент. Измерения показали, что имеется удовлетворительное согласие с результатами теории тонкой структуры гелия с учетом лембовского смещения. Величина сдвига терма $3S_{1/2}$ равна $(116 \pm 15)\cdot10^{-3}$ *см*$^{-1}$, а $4S_{1/2}$ $(64 \pm 30)\cdot10^{-3}$ *см*$^{-1}$. Н. Я.

77284. Сверхтонкая структура He^{3+} и He^{3}. Сеслер, Фоли (Hyperfine structure of He^{3+} and He^{3}. Sessler A. M., Foley H. M.), Phys. Rev., 1955, **98,** № 1, 6—18 (англ.)

При расчете отношений величин расщеплений сверхтонкой структуры He^{3+} и He^{3} авторы учитывают все поправки (кроме массовых порядка $\alpha\, m/M$), которые дают вклад более 10^{-6}. Движение электронов вблизи ядра

XUM

считается адиабатическим. Полученная таким образом волновая функция электронов сшивается с волновой функцией другого предельного случая — движения вокруг общего центра масс нуклонов ядра. Такое сшивание, как оказывается, необходимо делать на расстоянии ~25 размеров ядра. Влияние движения нуклонов в ядре рассчитывается (согласно Бору) в адиабатическом приближении с учетом поправки на неадиабатичность (по Бору—Оппенгеймеру). Взаимодействие нуклонных потоков, приводящих к распределению магнитного момента ядра, рассмотрено на модели сил, не зависящих от скорости. Учтено взаимодействие спин — орбита и спин — спин для электронов, а также магнитные взаимодействия спинов и релятивистские поправки, которые рассматривались для точечного ядра. А. З.

77285. **Квадрупольный момент V^{51}. Муракава** (The quadrupole moment of V^{51}. Murakawa Kiyoshi), J. Phys. Soc. Japan, 1956, **11**, № 4, 422—425 (англ.)

Сверхтонкая структура линии V I изучалась при помощи эталона Фабри — Перо и источника света с полым катодом, охлаждаемым жидким азотом. Изучена структура линий λλ 4851,5; 4390,0; 4881,5; 4875,5; 4831,6; 4594,1 и 4646,4 А. Линия 4851,5 А является наиболее подходящей для вычисления Q квадрупольного момента ядра V^{51}. Для вычисления Q из эксперим. величины постоянной квадрупольного взаимодействия $B(3d^34s^2\,{}^4F_{3/2})$ величина эффективного заряда для $3d$ электронов V I определялась при помощи интервальных факторов терма $3d^34s^2\,{}^4F$, и найдено, что поправка на экранирование для d электрона равна 13. Учитывая поляризационную поправку Штернхаймера, автор получил $Q(V^{51}) = (0{,}2_8 \pm 0{,}15)\cdot 10^{-24}$ $см^2$. В ошибку не включена неточность, обусловленная неопределенностью экранировочной поправки d электрона. Н. Я.

77286. **Измерения сверхтонкой структуры и изотопического сдвига линий ртути со сложным эталоном Фабри — Перо. Королев Ф. А., Одинцов В. И.**, Оптика и спектроскопия, 1956, **1**, № 1,17—21

Сложный эталон Фабри — Перо (мультиплекс) был использован для исследования сверхтонкой структуры и изотопич. смещения на линиях ртути. Источник света — ртутная лампа с электронным возбуждением. Юстировка мультиплекса осуществлялась механически (не изменением давления). Н. Я.

МОЛЕКУЛА. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

77287. **Поверхность потенциальной энергии для системы из трех атомов. Сато** (Potential energy surface of the system of three atoms. Sato Shin), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 12, 2465—2466 (англ.)

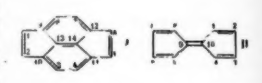
Ранее предложенный метод построения поверхностей потенциальной энергии системы из трех атомов (РЖХим, 1956, 3139) использован для расчета энергии активации р-ции $H + HX \rightarrow H_2 + X$, где X — атом галогена. Полученные данные (при значении параметра $k = 0{,}18$) лучше согласуются с эксперим. данными, чем величины, вычисленные по методу Эйринга. Метод автора имеет еще и другое преимущество перед методом Эйринга, заключающееся в том, что на поверхностях потенциальной энергии р-ции $X + X_2 \rightarrow X_2 + X$ при значениях r, соответствующих активному комплексу, нет потенциальной ямы сколь-нибудь заметной глубины, тогда как метод Эйринга дает потенциальную яму глубиной в несколько *ккал/моль*, т. е. предсказывает устойчивость при обычных т-рах молекул типа X_3, что не соответствует действительности. В. А.

77288. **Величина углов в молекулах типа H_2O и NH_3 и их производных. Малликен** (Bond angles in water-type and ammonia-type molekules and their derivatives. Mulliken R. S.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 4, 887—891 (англ.)

Обсуждаются причины уменьшения углов при переходе от первого ряда гидридов V и VI групп периодической системы к следующим рядам. Большой угол HNH в NH_3 объясняется тем, что выигрыш энергии, связанный с s-p_z-гибридизацией орбит a_2'' и a_1', при переходе от плоской NH_3 к пирамидальной форме частично теряется вследствие перекрывания e-орбит и усиления отталкивания атомов H. При переходе к PH_3 отталкивание атомов H ослабевает и соответственно угол HPH меньше. В случае H_2O и H_2S фактором, обусловливающим выгодность нелинейной конфигурации, является p-d-гибридизация b_2-орбиты. Вследствие большой энергии отталкивания атомов H в H_2O равновесный угол в H_2O больше, чем в H_2S. В NF_3 угол меньше, чем в NH_3, из-за слабого, по сравнению с NH_3, отталкивания атомов F. В то же время угол FXF при переходе к PF_3 и AsF_3 не уменьшается, хотя расстояние F... F растет из-за увеличения отталкивания фторов, поскольку вследствие увеличения разностей электроотрицательностей заряд на атомах фтора растет. Большой угол в Cl_2O объясняется размерами атомов хлора и, соответственно этому, значительными силами отталкивания. В. А.

77289. **Молекулярные диаграммы фульвалена и пирациклена. Фернандес-Алонсо, Мира** (Diagramas moleculares de fulvaleno y piracileno. Fernández Alonso J. I., Mira J.), An. Real Soc. española fis. y quim. Ser. B, 1954, **50B**, № 2, 146—150 (исп.)

Вычислены молекулярные диаграммы пирациклена (I) и фульвалена (II). Найдены электронные плотности (q), индексы свободной валентности атомов (F) и порядки связей (p): I 1, $q = 1{,}030$, $F = 0{,}512$, 1—2, $p = 0{,}856$; 3, 1,001, 0,463, 3—4, 0,582; 9, 0,950, 0,184, 9—1, 0,362; 13, 1,038, 0,213, 10—3, 0,684; —, —, —, 13—14, 0,519; —, —, —, 9—13, 0,499; II 1, 1,063, 0,487, 1—2, 0,852; 2, 1,000, 0,518, 1—10, 0,394; 9, 0,874, 0,234, 2—3, 0,363; —, —, —, 9—10, 0,710. Полученные данные для q и F показывают, что II подчиняется правилу непересечения. Нуклеофильная р-ция должна идти в положении 2, электрофильная — в положении 1. М. П.



77290. **О соединениях, содержащих ядра симметричного триазина. Сообщение II. Моно-, ди- и триаминотриазин. Паолони** (Sui composti contenenti l'anello della triazina simmetrica. Nota II. La monoammino-, la diammino-e la triammino-triazina. Paoloni Leonello), Gazz. chim. ital., 1954, **84**, № 7-8, 735—741 (итал.)

Методом МО с использованием теории возмущений по Дьюару (Dewar, J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 3341) рассчитаны электронные энергетич. уровни моно-, ди- и триаминотриазина. Согласно расчету при увеличении кол-ва симметрично расположенных аминогрупп электронная энергия триазинового кольца уменьшается. Энергии колец относятся соответственно, как 1,77 : 1,59 : 1,40. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 21671. А. М.

77291. **Рассмотрение сопряжения в хлористом виниле методом молекулярных орбит с учетом неортогональности. Голдстейн** (Molecular orbital treatment of conjugation in vinyl chloride, with inclusion of overlap. Goldstein J. H.), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 3, 507—509 (англ.)

Рассматривается сопряжение между неподеленной парой p_y-электронов атома хлора и этиленовой системой в молекуле хлористого винила с учетом неортогональности. Применяется предложенная Лёвдиным схема расчета по методу МО — ЛКАО с переходом к ортонормированным функциям (Löwdin Per-Olov, J. Chem. Phys.,

1950, **18**, 365). Приняты следующие значения интегралов: $S_{CC} = 0{,}253$, $S_{CCl} = 0{,}1468$, $\alpha_{Cl} = -10{,}64$ *эв*; значения интегралов α_C и β_{CC} такие же, как и в расчете этилена (Mulliken R. S., Phys, Rev., 1948, **74**, 736). Интеграл β_{CCl} варьировали до получения наилучшего согласия теор. дефекта заряда p_y-электронов хлора δ с эксперим. значением $\delta = 0{,}06$, определенным из микроволнового спектра (Goldstein J. H., Bragg J. K., Phys. Rev., 1950, **78**, 347A). Оптимальным оказалось значение $\beta_{CCl} = -2{,}45$ *эв*. При этом вычисленный потенциал ионизации молекулы $I = -E_2$ равен 9,99 *эв* (опыт 9,95 *эв*). Найдено распределение зарядов, локализованных у атомов ($q_{C_1} = 0{,}8858$; $q_{C_2} = 0{,}7588$; $q_{Cl} = 1{,}9369$) и у связей (q_{C-C} 0,3979; q_{CCl} 0,0224). Отмечается, что пренебрежение интегралами неортогональности привело бы к заметному усилению эффекта сопряжения. М. А.

77292. Электроотрицательности элементов. Горди, Томас (Electronegativities of elements. Gordy Walter, Thomas Orville W. J.), J. Chem. Phys., 1955, **24**, № 2, 439—444 (англ.)

Приведены результаты новых вычислений электроотрицательности x_i по ранее предложенной ф-ле $x_i = 0{,}31\,[(n+1)/r] + 0{,}50$ (Gordy W., Phys. Rev., 1946, **69**, 604), где n — число электронов в валентной оболочке, r — ковалентный радиус атома. Для ионов ф-ла несколько отличается от предыдущей: $x_i = 0{,}31\,[(n+1\pm c)/r] + 0{,}50$, где $\pm c$ — формальный заряд иона. В случае элементов переходных групп константа экранирования для не участвующих в связях электронов незаполненной оболочки принимается равной 1,00 (полное экранирование); в этом случае n также совпадает с валентностью элемента. Авторы приводят также результаты вычисления x_i по ф-ле $k = aN\,(x_A x_B / d^2)^{3/4} + b$, выведенной ранее (Gordy W., J. Chem. Phys., 1946, **14**, 305) и связывающей значения электроотрицательностей элементов с силовой постоянной связи между ними. Найдена новая закономерность, связывающая x_i с работой выхода электрона из решетки металла (Φ): $x_i = 0{,}44\,\Phi - 0{,}15$. Из данных по x_i, полученных различными методами, выведены средние наиболее вероятные значения x_i для всех элементов периодич. системы, приведенные в виде таблицы. В. А.

77293. Электроотрицательность химических элементов. Роже (Électronégativité des éléments chimiques. Roger P.), Inform. scient., 1955, **10**, № 5, 133—138 (франц.)

Обзор. М. П.

77294. Валентные углы в молекулах, представление о валентных состояниях атомов. Татевский В. М., Докл. АН СССР, 1955, **101**, 515—516

Рассматриваются закономерности в валентных углах и геометрич. конфигурациях молекул типа AX_n и $AX_mY_lZ_k$, где A — центральный n-валентный атом, X, Y, Z — одинаковые или различные атомные группы, связанные с центральным атомом одинарной (X), двойной (Y) или тройной (Z) связью: $m + 2l + 3k = n$. Молекулы указанного типа группируются по группам периодич. системы, к которым относятся центральные атомы A. Внутри этих групп молекулы разбиваются на классы, соответствующие определенной валентности центрального атома A. Внутри каждого класса молекулы подразделяются на виды в зависимости от последовательности и кратности хим. связей центрального атома с его заместителями; молекулы данного вида отличаются только хим. индивидуальностью центрального атома или хим. индивидуальностью заместителей. На основании анализа эксперим. данных по валентным углам автор заключает, что все молекулы данного вида имеют одинаковую геометрич. конфигурацию, т. е. геометрич. конфигурация зависит в основном от валентного состояния (валентности, последовательности и кратности хим. связей) центрального атома, иными словами, от характера движения его валентных электронов. Атомы элементов одной и той же группы (или подгруппы) периодической системы могут иметь в молекулах строго определенные валентные состояния, характерные для элементов данной группы. Предполагается, что валентные состояния центрального атома в молекулах должны сопровождаться также различием целого ряда физ.-хим. свойств связей (межатомные расстояния, энергии, рефракции и т. д.). М. Л.

77295. Послевоенные достижения в химии координационных соединений. Ямасаки (錯鹽化學. 戰後日本の業績を主として. 山崎一雄), 化學の領域, Kагаку-но рёики, J. Japan. Chem., 1956, **10**, № 4, 19—24 (япон.)

Обзор. Библ. 143 назв. М. П.

77296. Современные достижения в неорганической стереохимии. Найхолм (Recent developments in inorganic stereochemistry. Nyholm R. S.), J. Roy. Inst. Chem., 1956, **80**, 328—331 (англ.)

77297. Соответствие между интенсивностями дублета натрия и полосы (6,1) OH в ночном небе. Бертье (Corrélation entre l'intensité du doublet du sodium et l'intensité de la bande (6,1) de OH pendant la nuit. Berthier Pierre. Publs Observ. Haute Provence, 1954, **3**, №1, 2 p.) (франц.)

См. РЖХим, 1955, 1981.

77298. Закономерности в спектрах поглощения галогенидов. Кацин (Regularities in the absorption spectra of halides. Katzin Leonard I), J. Chem. Phys., 1955, **23**, №11, 2055—2060 (англ.)

Исследованы электронные спектры поглощения р-ров $CHCl_3$, CCl_4, CH_3CHBr, $CHBr_3$, CBr_4, $HgCl_2$, $SnCl_2$, $NiCl_2$, HgJ_2, SbJ_3, SnJ_4 в *трет*-бутиловом спирте, а также в некоторых других р-рителях ($SnBr_4$, SnJ_4, SbJ_3 и HgJ_2 в $CHCl_3$ и HgJ_2 в CCl_4). Автор исходит из предположения, что при осуществлении электронного перехода с участием отрицательного иона галогена происходит миграция электрона от последнего к другой части молекулы и возбужденное состояние молекулы характеризуется наличием нейтр. атома галогена. Поэтому идентификация полос поглощения, характеризующих атомы галогена, производилась путем нахождения в спектре пар полос, отстоящих друг от друга на 7600 *см*$^{-1}$ (J), 3700 (Br) и 880 (Cl). Эти величины представляют собой разности уровней дублета $^2P_{3/2,\,1/2}$ основного состояния соответствующих атомов галогенов. С указанной точки зрения изучен также и имеющийся литературный материал по электронным спектрам других галогенидов. Отмечается, что разделение уровней дублета в общем случае больше в кристаллич. состоянии и в р-ре, чем в паре. Чувствительность полос поглощения галогенов к влиянию окружения усиливается от Cl к J, что связано, по-видимому, с увеличением поляризуемости электронной оболочки в ряду Cl, Br, J. Найдено, что метильная группа и атом фтора оказывают одинаковое влияние на положение полос поглощения J. В ряду неорганич. галогенидов также замечается ряд закономерностей, которые, однако, выражены менее ярко. В. А.

77299. Ошибочное отнесение запрещенных интеркомбинационных переходов в пиридине. Брили (Misassignment of the multiplicity forbidden transitions in pyridine. Brealey Graham J.), J. Chem. Phys., 1956, **24**, №3, 571—573 (англ.)

Ранее слабые полосы 29000—33000 и 25000—28500 *см*$^{-1}$, найденные в спектре поглощения пиридина, были приписаны запрещенным интеркомбинационным электронным переходам (Reid J. Chem. Phys., 1950, **18**, 1673). Автор, исследовав спектры поглощения тщательно очищенного пиридина, показал, что полосы, найденные ранее (см. ссылку), принадлежат небольшой примеси пиразина (~1 : 150 000). Ему же приписывается ранее наблю-

ХИМ

денная слабая фосфоресценция пиридина в области 20 000—26 600 $см^{-1}$. В ходе приготовления чистого пиридина было обнаружено, что при малых кол-вах пиразина окисление последнего хромовой к-той не дает желаемого результата. При дистилляции пиразин против ожидания концентрируется в головных фракциях, по-видимому, за счет образования азеотропной смеси с пиридином. В. А.

77300. Влияние элементов шестой группы (первой подгруппы) периодической системы на спектры поглощения органических соединений. II. Спектроскопическое исследование связанных через гетероатом дифенилдикарбоновых кислот. Кишш, Мут (Einfluss der Elemente der VI. Hauptgruppe des periodischen Systems auf die Lichtabsoprition organischer Verbindungen. II. Spectroskopische Untersuchungen der durch Heteroatcme gebundenen Diphenyl-dicarbonsäuren. Kiss A. I., Muth B. R.), Acta chim. Acad. sci. hung., 1955, **7**, № 3-4, 385—392 (нем; рез. русс., англ.)

Исследованы УФ-спектры поглощения р-ров *o,o'*-дикарбоновых к-т дифенилсульфида (**I**), дифенилдисульфида (**II**), дифенилселенида (**III**) и дифенилдиселенида (**IV**) в 96%-ном этаноле. Найдено, что введение двух карбоксильных групп в кольца дифенилсульфида (**V**) и дифенилселенида (**VI**) не меняет числа полос, но смещает их в длинноволновую область и понижает их интенсивность. Последнее обстоятельство приписывается стерич. препятствиям, возникающим из-за карбоксильных групп, вследствие чего молекулы **I** и **III** в отличие от **V** и **VI** неплоские. Смещение полос в спектре **III** больше, чем в **I**. Аналогичные изменения по сравнению с дифенилдисульфидом (**VII**) и дифенилдиселенидом (**VIII**) обнаруживаются в спектрах **II** и **IV** с тем отличием, что полосы у **II** и **IV** более интенсивны, чем у **VII** и **VIII**. Поскольку конфигурация последних неплоская, то введение карбоксильных групп не сказывается существенным образом на геометрии молекулы. Этим и объясняются наблюдаемые особенности спектров поглощения указанных соединений. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 57231. В. А.

77301. Спектры поглощения ряда азометинов. Попытка интерпретации полученных спектров. Идальго (Espectros de absorcion infrarroja de una serie de azometinas. Ensayo de interpretacion de los espectros registrados. Hidalgo, Antonio), An. Real. soc. española fis. y quim., 1954, **B50**, № 11, 887—894 (исп.; рез. англ.)

В области 4000—600 $см^{-1}$ измерены спектры бензилиденбензиламина и бензилиден-α-алкилбензиламина с алкильными радикалами CH_3, CH_2CH_3, $CH(CH_3)_2$, $C(CH_3)_3$, C_6H_4, C_6H_5. Произведено отнесение частот к алкильным группам с указанием типа колебаний. В области 3062, 3065 и 3022—3055 $см^{-1}$ полосы относятся к вал. кол. группы CH ароматич. кольца. Интенсивность полос 2977—2955 и 2931 — 2903 $см^{-1}$ регулярно возрастает с увеличением числа атомов углерода в алкильных радикалах. А. М.

77302. Ультрафиолетовые спектры поглощения изооксазола и его метилпроизводных. VI. Сообщение об изооксазоле. Пино, Сперони, Фуга (Spettri di assorbimento U. V. dell'isossazolo e dei suoi metilderivati. Nota VI sull'isossazolo. Pino Piero, Speroni Giovanni, Fuga Valeria), Gazz. chim. ital., 1954, **84**, № 7-8, 759—768 (итал.)

Получены УФ-спектры поглощения изооксазола, а также его α-, β-, γ-метил-, αβ-, βγ-, αγ-диметил- и αβγ-триметилпроизводных в водн. р-ре и в изооктане. Водн. р-ры имеют максимумы поглощения в области 215—230 $m\mu$. Для изооктана наблюдается небольшое смещение в сторону коротких волн. При изменении положения метильных групп и их числа наблюдается смещение максимума в обе стороны на величину порядка 5—15 $m\mu$. Сообщение V см. Gazz. chim. ital., 1952, **82**, 285. А. М.

77303. Спектры и строение молекул хлорофиллов. Гудкер (Chlorophyll spectra and molecular structure. Goedheer J. C.), Nature, 1955, **176**, № 4489, 928—929 (англ.)

Для определения ориентации пигмента в хлоропласте и гране исследовалось направление, по которому поглощается линейно поляризованный свет. Изучены дихроизм поглощения и поляризация флуоресценции хлорофиллов *a* (**I**) и *b*(**II**), бактериохлорофилла (**III**) и соответствующих феофитинов. Изученные хлорофиллы поглощают в области 400—750 $m\mu$ в плоскости порфинового кольца. В спектре поглощения **III** направление электронного перехода, ответственного за полосу у 780 $m\mu$(1-й переход), перпендикулярно к направлению перехода, ответственного за полосу 590 $m\mu$ (2-й переход). Полоса Соре в спектре **III**, по мнению автора, обусловлена 2 переходами: одним, перпендикулярным к 1-му переходу, и вторым — параллельным ему. В спектре поглощения бактериофеофитина (**IV**) полоса у 590 $m\mu$ сдвинута к 535 $m\mu$. Полоса у 510 $m\mu$ в поляризованных спектрах флуоресценции **III** и **IV** приписывается изолированному переходу малой вероятности. В спектре поглощения феофитина *a* полоса, соответствующая 2-му переходу, сдвинута к 525 $m\mu$. У **I** эта полоса обнаружена у 580 $m\mu$; причем она отчасти перекрывает полосы, обусловленные 1-м переходом. Это перекрывание, наблюдаемое также в спектре флуоресценции **I**, являющемся (с хорошим приближением) зеркальным отражением спектра поглощения в этой области, указывает, по мнению автора, на то, что 2-й переход перпендикулярен к 1-му. Исходя из величин *p* (степень поляризации) полосы Соре в спектре **I**, автор приходит к выводу о перекрывании переходов: одного с максимумом у 435 $m\mu$, перпендикулярного к 1-му, и второго с максимумом 415 $m\mu$, параллельного 1-му. Поляризованный спектр флуоресценции **II** менее четок. Проведено сравнение данных по ориентации переходов λ и ε, найденных расчетным путем (метод МО, Lorguet-Higgins H. C. и др., Chem. Phys., 1950, **18**, 1174; Platt J. R., J. Chem. Phys., 1950, **18**, 1168) для сопряженных кольцевых структур (тетрагидропорфин, порфин) и полученных экспериментально в данной работе для **IV**. Делается вывод, что проведенные измерения не дают абс. ориентации перехода **I** в плоскости порфинового ядра, однако допускается, что он перпендикулярен к направлению сопряжения. О. Г.

77304. Люминесценция кристаллов при низких температурах. Нафталин при 20° К. Пестей, Змерли (Luminescence de cristaux aux basses températures. Naphtalène à 20° K. Pesteil Paul, Zmerli Adnan), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 15, 1876—1878 (франц.)

В развитие предыдущих работ по изучению спектров низкотемпературной фосфоресценции кристаллов ароматич. соединений (РЖХим, 1955, 28276; 33826; 1956, 24832; 24833; 24834; 35005) исследованы спектры фосфоресценции нафталина, α- и β-метилнафталинов, 1,5-, 1,6-, 2,3-, 2,6- и 2,7-диметилнафталинов при 20° К. Спектры производных нафталина в видимой области состоят из широких полос, наиболее коротковолновые из которых имеют частоты α- 20 480, β- 20 550, 1,5- 20 313, 1,6- 20 300, 2,3- 20 440, 2,6- 20 460 и 2,7- 20 216 $см^{-1}$. Характер смещения полос при метилировании (напр, $\nu_\alpha < \nu_\beta$) позволяет заключить, что электронный переход имеет симметрию $^3B_{2u}$. Полосы в спектре нафталина выражены более отчетливо, причем частоты наиболее коротковолновых из них имеют значения: 19 326, 19 283, 19 238 и 18 553 $см^{-1}$. Соответствующие разности частот 43, 90 и 773 $см^{-1}$ наблюдались в изучавшемся ранее спектре люминесценции нафталина в УФ-области (РЖХим, 1956, 35005). Эта аналогия приводит авторов к выводу, что чисто электронный переход имеет частоту на 1391 $см^{-1}$ большую, чем

первая из полос, т. е. 20 717 *см*$^{-1}$, и позволяет приписать колебательной структуре симметрию $^3B_{3u}$. В твердых р-рах (в полистироле) наблюдается полный спектр, включая чисто электронный переход. Длительность видимой фосфоресценции (∼3 сек.) значительно превышает длительность УФ-свечения (3,3·10^{-5} сек.), что позволяет объяснить необходимость глубокого охлаждения для наблюдения видимой фосфоресценции. П. Ф.

77305. Термохромия соединений, содержащих тиокарбонильную или дисульфидную группу. Бранд, Дейвидсон (Thermochromism of compounds containing the thiocarbonyl and disulphide functions. Brand J. C. D., Davidson J. R.), J. Chem. Soc., 1956, Jan., 15—22 (англ.)

Исследовано влияние т-ры на УФ-спектры поглощения р-ров ди-*n*-метоксифенилтиокарбоната (**I**), метил-1-дитионафтоата (**II**), 1-нафтилфенилтиокетона (**III**), дифенилтиокарбоната (**IV**), дифенилтритиокарбоната (**V**), ди-(бензтиазол-2-ил)-дисульфида (**VI**), ди-1-тионафтоилдисульфида (**VII**), и ди-(тетраметилтиурам)-дисульфида (**VIII**) в декалине. В спектрах соединений, содержащих тиокетогруппу, при повышении т-ры (20—115°) наблюдается уширение первой полосы поглощения (переход $N \to A$) без изменения интегральной интенсивности, что приписывается изменениям распределения энергии молекулы по колебательным степеням свободы в основном состоянии. Наблюдающееся также небольшое смещение полосы в сторону длинных волн (100—150 *см*$^{-1}$) объясняется уменьшением взаимодействия р-рителя с растворенным в-вом при повышении т-ры, сказывающемся в большей степени на основном состоянии молекулы, поскольку переход типа $N \to A$ сопровождается уменьшением постоянного момента молекулы. Найдено, что спектры поглощения соединений, содержащих сульфидную группу, подчиняются при обычных т-рах закону Бера, что говорит против образования свободных радикалов. Это противоречит литературным данным, согласно которым в описанных случаях происходит образование свободных радикалов путем разрыва связи S—S. Изменение интенсивности полос некоторых соединений (**VI—VII**) при повышении т-ры объясняется необратимым разложением под действием т-ры. В. А.

77306. Расчет основных колебательных частот бромсиланов. Мурата, Каваи (Calculated fundamental vibrational frequencies for bromosilanes. Murata Hiromu, Kawai Kiyoyasu), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 12, 2451—2452 (англ.)

Используя метод и силовые постоянные, приведенные ранее (Shimanouchi T., J. Chem. Phys., 1949, **17**, 245; РЖХим, 1956, 42324), авторы рассчитали в хорошем согласии с эксперим. данными основные колебательные частоты для $SiBr_4$, $SiBr_3H$, $SiBr_2H_2$, $SiBrH_3$ и SiH_4. М. П.

77307. О спектральном проявлении связи C — N в формамиде. Васенко Е. Н., Докл. Львовск. политехн. ин-та, 1955, **1**, № 2, 100—104

Исследованы ИК-спектры очень разб. р-ров (<0,01 мол. %) формамида (**I**) в CCl_4 и в ацетоне. В спектре **I** в CCl_4 обнаружены полосы 1135 и 1151 *см*$^{-1}$ и перегибы 1105 и 1170 *см*$^{-1}$; в спектре **I** в ацетоне обнаружена слабая полоса 1045 *см*$^{-1}$, более интенсивная 1070 и еще более интенсивные полосы 1080 и 1110 *см*$^{-1}$. Таким образом, при растворении происходит смещение полос чистого **I** (1052 и 1090 *см*$^{-1}$) в коротковолновую сторону, что характерно для полосы NH_2 при переходе от ассоциированных к мономерным молекулам; полоса 1045 *см*$^{-1}$ относится к ассоциированным молекулам **I**, полоса 1080 *см*$^{-1}$ — к связям формамид — ацетон. Обнаруженная полоса с максимумом при 1335 *см*$^{-1}$, отнесена к колебаниям связи C — N в жидком **I**, что подтверждается смещением этой полосы до 1285 *см*$^{-1}$ при растворении **I** в CCl_4. М. П.

77308. Сверхсопряжение анионного типа. Инфракрасные спектры алкоголятов натрия. Сьюболд (Anionic hyperconjugation: the infrared spectra of sodium alkoxides. Seubold Frank H., Jr), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 2, 156—160 (англ.)

Исследованы ИК-спектры поглощения в твердой фазе ряда алкоголятов натрия RONa, где R = CH_3—, C_2H_5—, *изо*-C_3H_7—, *н*-C_3H_7—, *втор*-C_4H_9—, *трет*-C_4H_9— и $(CH_3)_2CD$— и сопоставлены с ИК-спектрами поглощения соответствующих спиртов. Найдено что частоты валентных колебаний α-связей C — H у алкоголятов ниже, а частоты колебаний связи C — O выше, чем у соответствующих спиртов. Обнаруженный эффект автор объясняет сверхсопряжением анионного типа, связанного со смещением электрона атома O к α-атомам H. В соответствии с предложенной интерпретацией уменьшение частоты α-связи C — H наибольшее, когда R = *изо*-C_3H_7, поскольку влияние кислорода целиком сосредоточено на единственной α-связи C — H, и наименьшее, когда R = CH_3, поскольку влияние кислорода распределено по трем α-связям C — H. У *трет*-бутилата эффект не наблюдается, в соответствии с отсутствием у этого радикала α-связей C — H. Спец. исследование ИК-спектров CH_3OLi в различных условиях показало, что наблюдаемый эффект не связан с различием агрегатных состояний, при которых были получены ИК-спектры алкоголята и соответствующего спирта (жидкость). Полученные данные согласуются с уменьшением кислотных свойств спиртов в ряду R = CH_3, C_2H_5, *изо*-C_3H_7, *трет*-C_4H_9 (McEwen, J. Amer. Chem. Soc., 1936, 58, 1124). В. А.

77309. Колебательные спектры и строение циклопропана и гексадейтероциклопропана. Бейкер, Лорд (Vibrational spectra and structure of cyclopropane and cyclopropane-d_6. Baker A. W., Lord R. C.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 9, 1636—1643 (англ.)

Исследованы ИК-спектры в области 350—3700 *см*$^{-1}$ для паров и 650—3700 *см*$^{-1}$ для жидкостей и спектры комб. расс. жидких циклопропана и гексадейтероциклопропана, полученного из D_2O и Mg_2C_3 через $CDC \equiv CD$, $CD_3CD = CD_2$, $CD_2ClCD = CD_2$, $CD_2ClCD_2CD_2Br$. Из анализа полученных данных найдены следующие значения для частот основных колебаний (в *см*$^{-1}$, звездочкой отмечены частоты колебания, определенные из обертонов, первая цифра — частота для C_3H_6, вторая — для C_3D_6, симметрия D_{3h}: 3009; 2236 (ν_1, CH вал., A_1'), 1475; 1270 (ν_2, CH_2 деф., A_1'), 1188; 956 (ν_3, C — C вал., A_1'), 1125*; 800* (ν_4, CH_2 деф., A_1''), 975*; 790* (ν_5, CH_2 деф., A_2'), 3102,9; 2238 (ν_6 CH вал., A_2''), 854*; 614 (ν_7, CH_2 деф., A_2''), 3028,1; 2211,4 (ν_8, CH вал., E'), 1441,8; 1074,3 (ν_9, CH_2 деф., E), 1028,7; 886,9 (ν_{10}, деф. кольца, E'), 868,5; 720,1 (ν_{11}, CH_2 деф., E'), 3075; 2329 (ν_{12}, CH_2 вал., E''), 1050*; 835* (ν_{13}, CH_2 деф., E''), 741; 528 (ν_{14}, CH_2 деф., E''). Отмечается резкое изменение частот ν_2, ν_3, ν_{10}, ν_{11} при переходе от C_3H_6 к C_3D_6, что объясняется взаимодействием колебаний группы $>CD_2$ и кольца из-за близости частот. Из разности частот *P* и *R*-ветвей полосы 2336 *см*$^{-1}$, специально исследованной с большой дисперсией, определен двойной момент инерции $J_{x,y}$, из которого получено для r_{C-C} значение 1,524 ± 0,014 Å. Дана интерпретация большинства наблюдавшихся в исследованных спектрах обертонов. В. А.

77310. Инфракрасные спектры *n*-бензохинонов. Йейтс, Ардао, Физер (The infrared spectra of *p*-benzoquinones. Yates Peter, Ardao Maria Isabel, Fieser Louis F.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 3, 650—652 (англ.)

Получены ИК-спектры в области 5—15 μ 22 *n*-бензохинонов с заместителями X, Y, Z, U = H, CH_3, Cl, OCH_3, OH, Br. Найдено, что положение частот C — O,

ХИМ

в твердом состоянии и в р-ре CS_2, существенно зависит от типа замещающих групп. Электронодонорные группы повышают длину волны (при $X = CH_3$, Y, Z, U = H длина волны равна 6,01 μ; при X, $Y = CH_3$ Z, U = = H 6,02 μ; при X, Y, *Z*, $U = CH_3$ 6,09 μ), электроотрицательные группы понижают длину волны (X = Cl, Y, Z, U = H 5,97; X, Y, Z = Cl, U = H 5,91 и 5,97 μ (дублет)). В отдельных случаях наблюдалось расщепление частот C = O. Среднее значение частот двух компонент соответствует величинам, наблюдаемым в близких по строению соединениях с одной частотой C = O. Частоты валентных колебаний C = C расположены в области 6,17—6,28 μ и имеют тенденцию к повышению при введении групп CH_3. В галогеносодержащих соединениях эта линия расположена у ~6,35 μ. Во всех соединениях наблюдались интенсивные полосы в области 7—10 μ. Отмечается, что у *n*-бензохинонов с одним или более изолированными атомами H в кольце имеются интенсивные частоты 10,9—11,4 μ (р-р в CS_2), а при наличии двух смежных атомов H наблюдается характерное поглощение между 11,9—12,4 μ. Ю. Е.

77311. Исследования стереохимии дикарбоновых кислот. I. Инфракрасные спектры поглощения некоторых α-α'-диметилзамещенных кислот. Шотте, Розенберг (Stereochemical studies on dicarboxylic acids. I. The infrared absorption of some α,α'-dimethylsubstituted acids. Schotte Lennart, Rosenberg Andreas), Arkiv kemi, 1954, **7**, № 5, 479—491 (англ.)

Более подробное изложение предыдущей работы. См. РЖХим, 1955, 23080. Ю. Е.

77312. Инфракрасные спектры полихлорнафталинов. Ценцель, Хаджи (Infra-red spectra of polychloronaphthalenes. Cencelj L., Hadži D.), Spectrochim. acta, 1955, **7**, № 5, 274—282 (англ.)

В области 1650—660 *см*$^{-1}$ исследованы ИК-спектры всех дихлорнафталинов, 1, 2, 8-, 1, 2,5-, 1, 3,8,-, 1,3 ,5,- 1, 4, 5-, 1, 6, 7-, 1, 2, 6-, 1, 2, 7-, 1, 3, 6,-, 1, 3, 7-, 1, 4, 6-, 2, 3,6-трихлорнафталинов и 1, 2, 3, 7-, 1, 2, 4,6-, 1, 3, 5, 8-, 1,4,5, 8-, 1,4, 6,7-, 1,3,5,7- и 1, 3, 6, 7-тетрахлорнафталинов. В большинстве случаев спектры препаратов в твердом виде мало отличаются от спектров р-ров (в CCl_4 и циклогексане). В некоторых случаях, однако, наблюдается значительное смещение в положении полос (1, 5-, 1,7-, 2,-3 дихлорнафталины и т. д.), а также изменение их числа (1 ,3-, 1,6-, 2,7-дихлорнафталины и др.). Подробно исследована область неплоских колебаний C—H-связей 690—900 *см*$^{-1}$ с целью проверки ранее найденных закономерностей, связывающих положение и число полос в этой области с типом замещения нафталинового кольца (Thompson H. W., J. Chem. Soc., 1948, 329; Colthup N. B., J. Opt. Soc. America, 1950, **40**, 397). Полученные данные подтверждают ранее найденные закономерности, но авторы заключают, что число полос в рассматриваемой области больше числа характеристич. полос и присутствие последних еще не является окончательным доказательством наличия данного типа замещения в исследованной смеси. В то же время при отсутствии той или иной характеристич. полосы можно с большей уверенностью заключить об отсутствии данного типа замещения. Полученные спектральные данные использованы для анализа некоторых промышленных смесей полихлорнафталинов. В. А.

77313. Инфракрасные спектры поглощения некоторых оснований ряда пиридина. Шигорин Д. Н., Данюшевский Я. Л., Гольдфарб Я. Л., Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1956, №1, 120—126

Исследованы ИК-спектры поглощения α-аминопиридина (**I**), N-метил-α-пиридонимина (**II**), йодгидрата α-аминопиридина, йодгидрата N-метил-α-пиридонимина, хлоргидрата N-бензил-α-пиридонимина и йодметилата α-аминоникотина. Сравнение спектров между собой и со спектрами модельных соединений показывает, что в этих соединениях более основным является азот, связанный кратной связью. Найдено, что присоединение HX к **II** влечет за собой перераспределение электронной плотности, приводящей к возникновению «бензоидной» структуры. В солях **I** и **II** положительный заряд распределен между обоими атомами азота, причем большая доля сосредоточена на кольцевом азоте. В спектре твердого хлоргидрата анилина наблюдается полоса ~2575 *см*$^{-1}$, по предположению принадлежащая HCl. Отсюда авторы заключают, что соли типа хлоргидрата анилина не являются солями, характеризующимися ионной структурой ($—NH_3^+Cl^-$), а представляют собой прочные межмолекулярные соединения. В. А.

77314. Изучение гидратов окислов меди, кадмия и магния с помощью инфракрасной спектроскопии. Кабанн-Отт (Étude par spectrographie infrarouge des oxydes hydratés de cuivre, cadmium et magnésium. Cabannes-Ott Christiane), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 3, 355—357 (франц.)

Получены ИК-спектры порошков $Cu(OH)_2$ (**I**) $Cd(OH)_2$ (**II**), $Mg(OH)_2$ (**III**), $Cu(OD)_2$ (**IV**) в области 2400—3900 *см*$^{-1}$ (призма LiF) и области ~7000 *см*$^{-1}$ (диффракционная решетка). Из значений частот основного тона и первого обертона вал. кол. OH (группы, не участвующей в водородной связи) по классич. ф-лам вычислены константа ангармоничности и энергия диссоциации, оказавшиеся равными (первая цифра — частота фундаментального колебания ω, вторая — наблюдаемая частота, третья — константа ангармоничности, четвертая — *D* в *ккал/моль*): **I** 3787; 3579; 0,027; ~100; **II** 3859; 3612; 0,032; ~86; **III** 3953; 3700; 0,031; ~94,3; **IV** 2756; 2632; 0,022. Величины ω и *D*, полученные для **I**, очень близки к значениям для нейтр. группы OH (3735 *см*$^{-1}$, 109,5 *ккал/моль*), поэтому возможно, что группы OH в **I** частично нейтральны. Обращается внимание на появление в ИК-спектрах кристаллов **I**—**IV** частот групп OH, участвующих в водородных связях. Отношение ν_{OH}/ν_{OD} различно для свободных (1,356) и связанных (1,344) групп OH. Ю. Е.

77315. Интенсивности колебательных полос и электрическая ангармоничность группы NH. Расселл, Томпсон (Vibrational band intensities and the electrical anharmonicity of the NH group. Russell R. A., Thompson H. W.), Proc. Roy. Soc., 1956, **A234**, № 1198, 318—326 (англ.)

Измерены положения и интегральная интенсивность основного тона и первого обертона колебания NH в ИК-спектрах ряда вторичных аминов. На основании полученных данных, приближенно рассматривая молекулы исследованных соединений как 2-атомные RH, авторы вычислили фактор механич. ангармоничности рассматриваемого колебания в исследованных соединениях. Найдено, что последний меняется в сравнительно небольших пределах: от $1,8\cdot10^{-2}$ в гетероциклич. соединениях до $2,5\cdot10^{-2}$ в алифатич. аминах. В то же время отношение интенсивности основного тона к интенсивности первого обертона A_{01}/A_{02} меняется в значительных пределах: до 60 раз. Используя ранее выведенные соотношения для A_{01}/A_{02} (Dunham J. L., Phys. Rev., 1929, **34**, 438; 1930, **35**, 1347; Heaps H. S., Herzberg G., Z. Phys., 1952, **133**, 48), авторы на основании эксперим. данных по A_{01}/A_{02} вычислили функциональную зависимость дипольного момента NH от величины смещения $\xi = (r - r_e)/r$: $M = M_0 + M_1\xi + M_2\xi^2 + \ldots$ Полученные данные показывают, что у аминов со значительным ионным характером связи NH (индол, дифениламин, карбазол) дипольный момент практически линейно зависит от ξ, так как электрич. ангармоничностью колебания NH в этих случаях можно пренебречь. Напротив, последняя велика для диэтиламина и морфолина. Эти результаты указывают на ограниченность метода опреде-

ления моментов связей из данных по интенсивностям полос колебаний в ИК-спектрах. В. А.

77316. VI Международное совещание по спектроскопии в Амстердаме. Кемуля (VI colloquium spectroscopicum internationale w Amsterdamie. Kemula Wiktor), Problemy, 1956, **12**, № 7, 522—523 (польск.)

77317. Наблюдение парамагнитного резонанса у конденсированных продуктов электрических разрядов в парах воды и родственных веществ. Ливингстон, Гормли, Зелдс (Paramagnetic resonance observations on the condensed products of electric discharges through water vapor and related substances. Livingston Ralph, Ghormley John, Zeldes Henry), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 2, 483—484 (англ.)

Продукты, образующиеся при разряде в парах воды, конденсировались на поверхности, охлаждаемой жидким азотом. В получаемых таким образом стекловидных образцах желтоватого цвета было обнаружено парамагнитное резонансное поглощение. Опыты велись при 77°K. При нагревании до 138°K образцы светлели и парамагнитный резонанс исчезал. Резонансный спектр состоит из одной линии ($g = 2{,}0085$) со слабо выраженным перегибом ($g = 2{,}027$) на одном из ее крыльев. На 9000 *Мгц* перегиб выражен гораздо слабее, чем на 23 000 *Мгц*. Та же картина получается, когда вместо воды используется D_2O или H_2O_2 с конц-ней выше 90%, при разряде в H_2 последующим добавлением O_2, при использовании NH_3 вместо H_2. Авторы считают, что резонанс обусловлен свободными радикалами с непогашенным орбитальным магнетизмом (напр., OH или HO_2). Тогда наблюдаемая картина есть результат усреднения анизотропных спектров. Сверхтонкое взаимодействие неспаренного электрона с протонами, видимо, слабо, так как при замене H_2O на D_2O картина не меняется. Примерное весовое содержание HO_2 (главная линия) и OH (перегиб) оценено в 0,3 и 0,15% соответственно. Л. Ш.

77318. Спектр парамагнитного резонанса двуокиси хлора. Беннетт, Инграм (The paramagnetic resonance spectrum of chlorine dioxide. Bennett J. E., Ingram D. J. E.), Philos. Mag., 1956, **1**, № 1, 109—111 (англ.)

В разбавленном спирт. р-ре двуокиси хлора (I) на $\lambda = 1{,}25$ *см* при 220° K наблюдались 4 линии сверхтонкой структуры (СТС), обусловленной спином ядра Cl^{35}, шириной по 8 *гс* каждая; всего спектр занимает 50 *гс*; $g = 2{,}010 \pm 0{,}001$. При охлаждении р-ра до т-ры жидкого кислорода спектр сильно изменяется. Отдельные линии расширяются, смещаются, так что спектр занимает 170 *гс*, и изменяют свою интенсивность, вероятно, вследствие анизотропии СТС, которая становится эффективной в твердом состоянии. В жидком р-ре анизотропия не сказывается из-за быстрого вращения молекул. Та же самая картина получается, когда р-рителем служит ацетон, бензол и вода. Изменение спектра происходит при т-ре замерзания р-рителя. В конц. р-рах, так же как и в чистой I, СТС не наблюдается ни при каких т-рах. Все эти данные указывают на значительный орбитальный магнетизм неспаренного электрона. В жидких р-рах на $\lambda = 8$ *мм* картина та же, что и на 1,25 *см*, а на 3 *см* наблюдается одиночная линия шириной 26 *гс*; это вызвано влиянием обменных сил. При 90 °K на всех длинах волн спектры одинаковы. Л. Ш.

77319. Новое теоретическое объяснение электронного резонанса на монокристаллах дифенилпикрилгидразила с учетом эффекта Оверхаузера. Габийар (Une nouvelle interprétation théorique de la résonance électronique d'un monocristal de diphenyl-picryl-hydrazil faisant intervenir l'effet Overhauser. Gabillard R.), Colloq. A. M. P. E. R. E., mars 1956. Inst. Phys. Univ. Genève, 1956, 103—106; Arch. sci., 1956, 9 fasc. spécial, 98—101 (франц.)

В р-ре дифенилпикрилгидразила (I) в бензоле наблюдаются 5 линий электронного резонанса, отстоящих друг от друга на ~ 10 *э* (Hutchison Jr, и др. J. Chem. Phys., 1952, **20**, 534; РЖХим, 1954, 15956). В монокристалле I наблюдается 1 линия с анизотропным g-фактором; величина анизотропии пропорциональна внешнему полю H_0. Так, для частот 24 000 и 9000 *Мгц* разность Δh максим. и миним. значений резонансного поля равна 2,5 и 1 *э* соответственно; при 280 *Мгц* $\Delta h \ll 0{,}1$ *э*. Эти результаты объясняются наличием взаимодействия неспаренного электрона с двумя ближайшими ядрами N (спин ядра 1). В изолированной молекуле эти ядра создают дополнительное поле h в точке, где находится электрон: $h = \mu r^{-3}(3\cos^2\theta - 1)(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)$, где μ — магнитный момент ядра, $\varepsilon_1, \varepsilon_2 = 1, 0, -1$ — проекции спинов ядер на направление H_0. Сумма $\varepsilon_1 + \varepsilon_2$ принимает 5 значений от 2 до −2. В р-ре возможны все ориентации молекулы относительно внешнего поля; после усреднения по θ получается расщепление уровней спина электрона на 5 уровней; величина расщепления равна $\mu/2r^3 \sim 10$ *э*, если $\mu = 0{,}403$ ядерных магнетона, $r = 0{,}45$ A. В монокристалле молекулы сближены и электрон быстро перемещается между ними; поэтому на него действует среднее поле ядер $\bar{h}$. $\bar{h} \neq 0$ благодаря эффекту Оверхаузера: число ядер с $\varepsilon = -1$ и $+1$ становится неодинаковым. Показано, что $\bar{h}$ пропорционально $\mu_e H_0 s/kT$, где s — фактор насыщения, μ_e — момент электрона. Однако количественно анизотропия $\bar{h}$ мала по сравнению с наблюденной. Если эффект Оверхаузера существенен, то наблюдаемая анизотропия должна зависеть от т-ры. К. В.

77320. Узкая линия электронного спинового резонанса в обугленной глюкозе. Пастор, Уэйл, Браун, Туркевич (Narrow electron spin resonance in charred dextrose. Pastor Ricardo C., Weil John A., Brown Thomas H., Turkevich John), Phys. Rev., 1956, **102**, № 3, 918—919 (англ.)

Наблюдался электронный спиновый резонанс в безводн. глюкозе, предварительно прокаленной в воздухе при т-ре 300° и затем нагретой до различных т-р в вакууме. Ширина линии (ШЛ) оказалась меньше, чем у свободного радикала дифенилпикрилгидразила (I); g-фактор равен 2,003. ШЛ зависит от т-ры нагревания в вакууме; она минимальна для образцов, отожженных при т-ре 570 ± 5°: 1,1 ± 0,1 *э*. Отношение высоты пика к уровню шумов возрастает от 10 до 300° до 10^3—10^4 при 570°. Образцы, отожженные при т-ре выше 570°, дают более широкие линии; линия становится ненаблюдаемой при т-ре отжига 780°. ШЛ на образцах, отожженных в воздухе с последующей откачкой воздуха, такая же, как для отожженных в вакууме. ШЛ сильно возрастает в присутствии парамагнитных газов O_2, NO под давлением выше 0,1 *мм* рт. ст.; при 100 *мм* рт. ст. ШЛ ~ 60 *э*. При откачке в течение 10—30 мин. ШЛ достигает прежнего значения. Однако газы N_2, H_2 не влияют на ШЛ. Авторы считают, что, так как отожженную глюкозу легче приготовить и ее ШЛ меньше, чем у I, то эти образцы могут заменить I при измерениях. К. В.

77321. Изучение методом парамагнитного резонанса кристаллических производных гемоглобина. Беннетт, Инграм (Analysis of crystalline haemoglobin derivatives by paramagnetic resonance. Bennett J. E., Ingram D. J. E.), Nature, 1956, **177**, № 4502, 275—276 (англ.)

На частоте 25 000 и 36 000 *Мгц* и при т-ре 20° K изучено парамагнитное поглощение на монокристаллах производных гемоглобина (Г). Авторы полагают, что измерения анизотропии g-фактора позволят определить положение плоскостей порфирина и гема относительно внешних осей кристалла. g-Фактор на монокристалле кислого метмиоглобина кита (I) изменяется от

ХИМ

$g_{\perp} = 5{,}95 \pm 0{,}05$ до $g_{\parallel} = 2{,}00 \pm 0{,}01$. Эти значения можно объяснить, считая, что расстояние между низшим $S_z = \pm 1/2$ и более высоким дублетами, на которые расщепляются уровни спина $S = 5/2$ иона Fe^{3+} в поле кристалла, > 2 $см^{-1}$. Это расщепление гораздо больше, чем в других солях окисленного железа, и указывает, что разделение зарядов окружающих атомов влияет гораздо сильнее, чем в обычной ионной связи. При измерении изменений g-фактора в плоскостях ab, bc, ac кристалла миоглобина кашалота найдены направляющие косинусы оси, проходящей через ион железа перпендикулярно к плоскости гема: 0,83; 0,36; 0,28 и 0,13; 0,95; 0,29 для двух кристаллич. модификаций миоглобина кашалота соответственно. Изучено производное, полученное путем выдерживания кристалла I определенное время в азиде Na. При этом на поверхности кристалла получено азидное производное Г с прежними кристаллич. осями, а внутри образца сохраняется I с приведенными выше осями кристалла и значениями g-фактора. Авторы предлагают эту методику для определения осей кристаллов новых производных Г.

К. В.

77322. Протон-дейтеронная сверхтонкая структура парамагнитного резонанса и роль π—σ-взаимодействия. Венкатараман, Френкел (Proton-deuteron hyperfine structure in paramagnetic resonance: A Aπ-σ-interaction. Venkataraman Balu, Fraenkel George K.), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 4, 737—740 (англ.)

Неспаренный электрон (НЭ) ароматич. свободных радикалов находится в π-состоянии, для которого плоскость ароматич. кольца (АК) является узловой (плотность вероятности равна нулю). Поэтому взаимодействие спина НЭ и протонов АК должно отсутствовать. Однако опыт показывает расщепление линии парамагнитного резонансного поглощения ~ 2 э, обусловленное протонами АК. Теоретич. расчетом авторы показали, что наблюденное расщепление нельзя объяснить колебаниями протонов. В этом случае взаимодействие типа $\Sigma_i a_i S_i I_i$ (S, I — спины электрона и ядра) нужно усреднить по колебательному движению протонов ($a_i = (8\pi/3)\, g g_i \beta\beta_N |\psi(i)|^2$, где g, g_i и β, β_N — g-факторы и магнетоны электрона и ядра, $\psi(i)$ — функция состояния НЭ на ядре i, $\psi(i) = 0$, если i — протон АК, а НЭ находится в π-состоянии). Произведена оценка величины связи спина π-электрона углерода на $2p$-орбите со спином соседнего протона; эта связь возникает благодаря колебанию протона вдоль p-орбиты (одномерный осциллятор). После усреднения получено $|\psi_{2p}|^2_{ср} \sim (n + 1/2)/(\nu m) \exp(-3{,}25\, x/a_0)$ (1), где n — квантовое число колебания, ν — частота колебания, m — эффективная масса осциллятора, x — расстояние от атома С по нормали к орбите НЭ. Принимая m за массу протона $\nu/c = 671$ $см^{-1}$ и $x = 1{,}08$ A (длина связи С — Н), найдено значение $a_i = 0{,}68$ э. При учете того, что $2p$-орбита углерода входит в функцию состояния НЭ с коэфф. < 1, получено значение $a_H = 0{,}053$ э, что в 50 раз меньше наблюденного расщепления. Можно допустить, что механизм верен, но при оценке a допущена ошибка. Тогда для $n = 1$ (возбужденный колебательный уровень) должен существовать спектр с расщеплением, в 3 раза большим обычного (согласно ур-нию (1)). Ширина линий этого спектра должна быть такой же, как у спектра $n = 0$, так как она определяется числом соударений осциллятора. Заселенность уровня с $n = 1$ при комнатной т-ре 4%, но спектр не удалось наблюдать, хотя прибор может обнаружить сигнал от уровня с заселенностью 1%. Кроме того, a зависит от массы осциллятора; при замене водорода дейтерием $a_H/a_D = 9{,}2$, если важен механизм колебаний, и $a_H/a_D = g_H/g_D = 6{,}514$, если колебания протонов не играют роли. Измерения авторов на дейтронах иона n-бензосемихенона дали $a_D = 0{,}365$ э, и $a_H/a_D = 6{,}48$. Таким образом, колебания протонов могут дать лишь малый вклад в константу a. Авторы считают, что косвенная связь между моментами электрона и ядра, аналогичная связи моментов удаленных ядер в ядерном резонансе, также не может объяснить опыта. Опыт можно объяснить, допуская, что НЭ находится в π-состоянии с примесью σ-состояния. Эта примесь может быть обусловлена, напр., расщеплением одной из σ-связей С — Н и переходом σ-электрона в возбужденное σ-состояние; этот переход возможен благодаря конфигурационному π-σ-взаимодействию.

К. В.

77323. Косвенное сверхтонкое взаимодействие в парамагнитных резонансных спектрах ароматических свободных радикалов. Мак-Коннелл (Indirect hyperfine interactions in the paramagnetic resonance spectra of aromatic free radicals. McConnell Harden M.), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 4, 764—766 (англ.)

Произведен расчет величины сверхтонкого взаимодействия (СТВ) спина неспаренного электрона (НЭ) ароматич. свободных радикалов со спином протонов ароматич. кольца (АК). СТВ обусловлено главным образом частичным переходом НЭ в π-состоянии в σ-состояние (см. пред. реф.). Этот переход возникает благодаря сильной обменной связи атомов. Рассматривается следующая модель: 2-электронная связь С — Н образуется электроном С в смешанном (гибридном) sp^2 (σ)-состоянии и электроном Н в s-состоянии. НЭ находится на π-орбите; последняя образуется p_z-орбитой атома С, перпендикулярной к плоскости σ-орбиты. Поэтому орбитальная часть функции основного состояния $\theta = p_z(1)\, \sigma(2)\, s(3)$. Спиновая часть удовлетворяет условиям $S_z = \pm 1/2$; S^2 имеет собственное значение $3/4$. Из шести линейных комбинаций $\theta\alpha\alpha\beta$ (α, β — спиновые функции), соответствующих различным состояниям электронов 1, 2, 3, выбран дублет φ_1 и φ_2, соответствующий основному и возбужденному состояниям фрагмента С — Н; разность энергии ΔW между ними 5—15 эв. В состоянии φ_1 СТВ отсутствует; оно возникает благодаря примеси φ_2 к φ_1, $\varphi_1' = \varphi_1 + f\varphi_2$, где $f = -H_{21}/\Delta W$, $H_{21} = \langle \varphi_2 | H | \varphi_1 \rangle$, H — полный гамильтониан системы трех электронов 1, 2, 3. $H_{21} \approx -(\sqrt{3}/2)\, J_{p\sigma}$, где $J_{p\sigma} = \int p_z(i)\, \sigma(j)\, (e^2/r_{ij}) \cdot p_z(j)\, \sigma(i)\, dt_i dt_j$ — обменный интеграл. J можно оценить из данных по атомным спектрам: $J \sim 1$ эв и $f \approx 0{,}07$—$0{,}2$, f определяет меру примеси σ-состояния к π-орбите НЭ. Так как НЭ будет «разделен» между всеми углеродными атомами АК, то нужно взять вместо φ_1' функцию $\psi_j = \varphi_1 + \rho_j f_j \varphi_2$, где $\rho_j < 1$; j — номер протона. Уровни спина НЭ расщепляются СТВ типа $K = \Sigma_i\, \delta(r_{iH}) \cdot S_z(i)\, I_z$ (r_{iH} — расстояние между электроном i и протоном, I — спин ядра); матричные элементы K отличны от нуля благодаря примеси φ_2 к φ_1: $\langle \varphi_j | K | \varphi_j \rangle \sim \rho_j f_j\, |s(0)|^2 I_z$. Расстояние между уровнями $S_z = 1/2$, $I_z = 1/2$, $-1/2$, определяющее величину сверхтонкого расщепления, равно $\Delta\nu = (2/\sqrt{3}) \cdot (\rho_j f_j)\, (1420)$ Мгц; если $\rho_j = 0{,}1$, $f_j = 0{,}1$, то $\Delta\nu \sim 10$ Мгц, что хорошо согласуется с наблюдаемыми на опыте расщеплениями. Определяя $\Delta\nu$, обязанное СТВ с различными протонами j, можно определить плотность вероятности НЭ у различных атомов углерода АК. Изученный механизм СТВ НЭ с протонами, обусловленный связью π- и σ-электронов, может объяснить также СТВ НЭ с ядрами C^{13} и N^{14}. Автор подчеркивает факт ослабления СТВ благодаря «посредничеству» электронов атома С и называет

f_j — фактором ослабления связи. Применяя развитую теорию к связи удаленных протонов в насыщ. углеводородах, можно найти, что их взаимодействие будет порядка $J_0 f^n$, где J_0 — энергия связи протонов в молекуле водорода, f — фактор ослабления связи, n — число посредствующих атомов С. К. В.

77324. **Протонный магнитный резонанс в углеводородах. Попл** (Proton magnetic resonance of hydrocarbons. Pople J. A.), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 5, 1111 (англ.)

Химическое смещение (ХС) резонансного поля для протонов углеводородов обычно объясняется изменением ионного характера связей (РЖХим, 1954, 32038). Однако ХС для изученных фрагментов — CH_3, $= CH_2$, водорода ароматич. кольца (АК) и $\equiv CH$ не коррелирует с другими свойствами, зависящими от ионного характера связи (частотой вал. кол.). Наблюдаемое ХС может быть объяснено возникновением диамагнитных токов. В случае АК, когда поле H перпендикулярно к плоскости АК, 6 электронов прецессируют по кольцу с частотой $eH/2mc$, создавая ток $3e^2H/2\pi mc$, эквивалентный диполю $3e^2Ha^2/2mc^2$ в центре АК (a — радиус АК). Направление диполя противоположно полю. Диполь создает на протоне поле $3e^2a^2H/2mc^2(a+b)^3$, где b — длина связи С — Н, совпадающая по направлению с внешним полем (положительное смещение). Определяя ХС как $\delta = 10^5 (H_r - H_c)/H_r$, где H_r — резонансное поле для протонов в воде, H_c — в изучаемом в-ве, и оценивая разность δ для бензола и этилена при $a = 1{,}4\cdot10^{-8}$, $b = 1{,}1\cdot10^{-8}$ *см*, найдена величина $+0{,}17$ в согласии с наблюденной $+0{,}14$. Подобным образом можно объяснить отрицательное смещение группы $\equiv CH$: диамагнитный диполь создает на протоне поле, обратное по направлению внешнему полю. К. В.

77325. **Влияние гидратации на ядерный спиновый резонанс Cl^{35}. Уэрц** (Hydration effects in chlorine-35 nuclear spin resonance. Wertz John E.), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 2, 484 (англ.)

В водн. р-ре NaCl ширина линии ядерного магнитного резонанса Cl^{35} составляет 0,2 *гс*. Если считать, что эта ширина обусловлена конечным временем релаксации спин — среда, то добавка парамагнитных ионов (ПИ) в р-р должна расширить линию, так как ПИ создают сильные флуктуирующие магнитные поля. Действительно, добавка ионов Mn^{2+} и Cu^{2+} в конц-ии $\backsim 10^{-4} M$ в $3M$ р-р NaCl расширяет линию и уменьшает интенсивность, а при конц-иях ПИ $\backsim 6\cdot10^{-3} M$ линия так широка, что резонанс Cl^{35} уже нельзя наблюдать. Найдено, что влияние ПИ убывает в ряду Mn^{2+}, Cu^{2+}, Fe^{3+}, Ti^{3+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Cr^{3+} (1). ПИ $Fe(CN)_6^{3-}$, вплоть до 1 M, не влиял на резонанс Cl^{35}. Очень мало влияние ионов Nd^{3+} и Sm^{3+}. Ряд (1) не совпадает с соответствующим рядом для протонного резонанса. Если бы не было гидратации, то ряд (1) должен был совпадать с рядом ионов, расположенных в порядке убывания магнитных моментов, т. е. Fe^{3+} и Mn^{2+}, Co^{2+}, Cr^{3+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Ti^{3+}. Гидратация изменяет этот порядок, поскольку там, где время жизни сольватной оболочки меньше, влияние ПИ увеличивается, так как ионы Cl^- чаще могут подходить к ПИ. Ряд (1) может служить для сравнительной оценки энергий активации, необходимых для разрушения сольватных оболочек. Добавка ионов Cr^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+} и Cu^{2+} сдвигает резонанс Cl^{35} в сторону слабых полей, ионов Sm^{3+} — к сильным полям. Ионы Ti^{3+}, Mn^{2+}, Fe^{3+} и Nd^{3+} не вызывают сдвига. Л. Ш.

77326. **Ядерный магнитный резонанс на ядрах брома в бромиде аммония. Ито, Ямагата** (Nuclear magnetic resonance studies of bromine nuclei in ammonium bromide. Itoh Junkichi, Yamagata Yukio), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 3, 621 (англ.)

В интервале т-р от -38 до $+138°$ бромид аммония образует кристаллы типа CsCl (фаза II). В фазе II найдено, что резонансное поле для ядер брома имеет парамагнитное смещение $2{,}3\cdot10^{-4}$ по сравнению с резонансом Br^- в водн. р-ре NaBr, а время релаксации изменяется, как $T_1 = \text{const}\cdot\exp(-E/kT)$. $E = 1800°$ в температурной шкале, что точно совпадает с энергией активации реориентационного движения ионов аммония. Эти результаты можно объяснить, считая, что ион Br и ближайшие ионы аммония образуют ковалентную связь (КС) или водородную связь особого типа, когда ион NH_4 обращен к Br атомом водорода. Благодаря КС возникает электрич. квадрупольное взаимодействие eqQ с ядрами Br (электрич. поле на ядрах становится неоднородным). Благодаря реориентационному движению ионов NH_4 eqQ изменяется во времени, что обеспечивает релаксацию ядер Br; поэтому время релаксации T_1 связано с энергией активации E. Степень ковалентности оценивается в 1,8%. В фазе I (выше 138°, решетка типа NaCl) хим. смещение убывает от $1{,}3\cdot10^{-4}$, а T_1 сильно увеличивается для протонов и ядер Br. По-видимому, появляется вращение иона NH_4 вокруг одной из осей третьего порядка, что уменьшает число соседей Br, образующих КС. Увеличение T_1 объясняется быстрой переориентацией оси вращения, что вызывает усреднение обеспечивающих релаксацию сил взаимодействия. В фазе III (ниже $-38°$, тетрагональная структура) резонанс наблюдается только в монокристалле и соответствует переходу $m = {}^1/_2 \leftrightarrow -{}^1/_2$, смещенному за счет квадрупольного взаимодействия. С понижением т-ры увеличивается степень упорядочения кристалла и возрастает величина eqQ, определяемая из смещения. eqQ для полностью упорядоченного кристалла можно найти из геометрии кристалла и степени КС; эта величина совпадает с вычисленной из смещения в фазе III ($\backsim$ 5,5 *Мгц*). К. В.

77327. **Обзор последних работ лаборатории в Павии в области времен ядерной релаксации. Джулотто** (Exposé sur les travaux récents effectués au Laboratoire de Pavia dans le domaine des temps de relaxation nucléaire. Giulotto L.), Arch. sci., 1956, **9**, fasc. spècial, 212—228 (франц.)

Обзор. Библ. 12 назв. М. П.

77328. **О развитии ядерного резонанса во Франции и о достигнутых успехах в экспериментальных методах в США. Грива** (Regards sur le développement de la résonance nucléaire en France et sur les progrès récents des méthodes expérimentales aux U. S. A. Grivet P.), Arch. sci., 1956, **9**, fasc. spécial, 239—269 (франц.)

Обзор. Библ. 38 назв. М. П.

77329. **Ядерный магнитный резонанс. Паулс** (Nuclear magnetic resonance. Powles J. G.), Sci. Progr., 1956, **44**, № 175, 449—471 (англ.)

Обзор. Библ. 15 назв. М. Д.

77330. **Диамагнетизм бензола. Пако, Лемансо, Жуссо-Дюбьен** (Le diamagnétisme du benzène. Pacault Adolphe, Lemanceau Bernard, Joussot—Dubien Jacques), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 10, 1305—1306 (франц.)

Измерены главные молярные восприимчивости кристалла бензола при $-12°$: $\chi_a = (-65{,}2\pm0{,}9)\cdot10^{-6}$; $\chi_b = (-37{,}9\pm0{,}9)\cdot10^{-6}$; $\chi_c = (-61{,}3\pm0{,}6)\cdot10^{-6}$. Одна треть от суммы главных восприимчивостей совпадает с величиной средней восприимчивости. М. Л.

77331. **Оптическая активность спиральных молекул. Фитс, Керквуд** (The optical rotatory power of helical molecules. Fitts Donald D., Kirkwood John G.), Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A., 1956, **42**, № 1, 33—36 (англ.)

С помощью теории оптич. активности, предложенной ранее (Kirkwood J. G., J. Chem. Phys., 1937, 5, 479), вычислена оптич. активность бесконечно длинной спиральной макромолекулы (в частности, полипептидной).

ХИМ

Рассматривается правовинтовая спираль, ур-ния которой имеют вид: $x = a \cos\theta$, $y = a \sin\theta$, $z = b\theta$. Предполагается, что тензоры поляризуемости групп симметричны по отношению к касательной К спирали и что распределение поляризуемости по спирали можно считать непрерывным. Интегрирование ур-ний Кирквуда, связывающих гирацию g с поляризуемостями атомных групп и геометрией молекулы, по рассматриваемой спирали даёт $g = [\alpha_1^2\beta^2\gamma\nu / 12\pi a^2 (1+\gamma^2)^2]\cdot\int_0^\infty f(\theta)\,d\theta$, где α_1 — поляризуемость, приходящаяся на один оборот спирали, β — анизотропия поляризуемости, $\gamma = b/a$, ν — число оборотов спирали, а $f(\theta)$ — функция от θ и γ. Применение этой ф-лы к типичной α-спирали, на один оборот которой приходится 3,69 аминокислотных остатков, даёт $g = 1{,}15\cdot 10^{-3}\alpha_1^2\beta^2\nu^2$, откуда удельное вращение для D-линии Na $[\alpha]_D = 567\,\alpha_1^2\beta^2(n^2+2)/3m$ (n — показатель преломления р-ра, $m = M/\nu$, M — мол. вес). С помощью последней ф-лы рассчитано $[\alpha]_D$ для гипотетич. α-спирали полиглицина (единственного полипептида, не содержащего асимметричных атомов углерода) в водн. р-ре с $n = 1{,}35$ $[\alpha]_D = +132°$. Эксперим. данные по оптич. активности полипептидов нельзя сравнивать с предложенной теорией, так как полипептиды представляют собой смесь правых и левых спиралей. О. П.

77332. Энергии и радиусы взаимодействия между сильно полярными молекулами и окружающим роем диполей. Липперт (Wechselwirkungsenergien und Wechselwirkungsradien zwischen stark polaren Molekülen und Dipolschwarmen. Lippert Ernst), Z. Phys. Chem. (DFR), 1956, **6**, № 1-2, 125—128 (нем.)

По соотношению Онзагера $W = (2\mu_e^2/a^3)[(\varepsilon-1)/(2\varepsilon-1)]$ вычислены энергии взаимодействия возбужденных молекул *п*-нитро-*п*- и *п*-циано-*п*-диметиламиностильбена с молекулами полярного р-рителя (*о*-дихлорбензол, *н*-бутилхлорид). При расчете использовались значения дипольных моментов рассматриваемых молекул в возбужденных состояниях, приведенные в предыдущей работе (РЖХим, 1956, 42358). Вычисленные значения хорошо согласуются с данными по энергиям взаимодействия, полученными при изучении температурной зависимости положения полос флуоресценции этих соединений, растворенных в смесях полярных р-рителей с неполярными. При этом предполагалось, что число молекул полярного р-рителя, находящихся на поверхности молекулы растворенного в-ва, определяется зависимостью типа соотношения Ленгмюра. В. А.

77333. Природа водородной связи. II. Влияние образования водородной связи и других типов взаимодействия растворителя с растворенным веществом на форму и интенсивность полосы OH в инфракрасном спектре фенола. Цубомура (Nature of the hydrogen bond. II. The effect of hydrogen bonding and other solute-solvent interactions upon the shape and intensity of the infrared OH band of phenol. Tsubomura Hiroshi), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 11, 2130—2133 (англ.)

Измерено положение, интенсивность и ширина полосы OH в ИК-спектре фенола (**I**), растворенного в малом колве (0,008—0,03 *моль/л*) CCl_4 или *н*-гептане с добавкой протоноакцепторных соединений. В качестве последних использовались этиловый эфир, этилацетат, ацетонитрил и гексаметилентетрамин. Показано, что параметры полосы OH мало зависят от конц-ии протоноакцепторного соединения (вплоть до $\sim\leqslant 2$ *моль/л*). При более высоких конц-иях последнего наблюдается уширение полосы и увеличение ее интегральной интенсивности, связывамое с электростатич. и ван-дер-ваальсовым взаимодействием молекул акцептора с комплексом, образованным за счет водородной связи. Подчеркивается, что эти изменения меньше тех, которые имеют место при образовании водородной связи. Найдены значения констант образования водородной связи между **I** и всеми акцепторами. Большое значение ΔH, полученное для комплекса **I** с гексаметилентетрамином, является подтверждением ранее высказанного предположения о роли миграции заряда при образовании водородной связи (Сообщение **I**, РЖХим, 1956, 38740), поскольку такие сильные основания должны стабилизовать донорную связь типа $H—Y^+$ в комплексе R—O—H..Y. Автор замечает, что изменения положения полосы OH, участвующей в водородной связи, в зависимости от конц-ии акцептора не находятся в строгом соответствии с ходом константы диссоциации комплекса с водородной связью. В. А.

77334. Молекулярная ассоциация и протонный резонанс в пропионовой кислоте. Бхар, Линдстрём (Molecular association and proton resonance in propionic acid. Bhar B. N., Lindström G.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, №10, 1958—1959 (англ.)

Исследован спектр протонного магнитного резонансного поглощения пропионовой к-ты (**I**) и ее водн. р-ров при 3285 *гс*. Для димеров **I** обнаружены 2 пика, из которых один при более низком значении приложенного магнитного поля обусловлен протонами группы COOH, а другой — протонами групп CH_3 и CH_2. При разбавлении пик, обусловленный группами COOH и группами OH воды, смещается в сторону более высоких значений приложенного магнитного поля, и при конц-ии 50 об. % имеет место нерегулярность в смещении, так же как и в случае уксусной к-ты. На кривой зависимости расстояния между пиками CH и OH от конц-ии наблюдается перегиб. Авторы предполагают, что такое явление будет иметь место и для других в-в, существующих в ассоциированном состоянии в жидкой фазе, при изменении степени ассоциации в активном р-рителе. В. К.

77335 К. Ядерный парамагнитный резонанс. Дипольные и квадрупольные моменты. Гриве, Габийар, Эйан, Сутиф, Экстерман, Бюиль-Боден, Бен, Дени (La résonance paramagnétique nucleaire. Moments dipolaires et quadripolaires. Grivet P., Gabillard R., Ayant Y., Soutif M., Extermann J. C., Buyle-Bodinn M., Bene G. J., Denis P. M. Paris. Centre Nat. Rech. Scient., 1955, 302 p.) (франц.)

77336 К. Инфракрасный спектр и химическое строение. Беллами (Ultrarot-Spectrum und chemische Konstitution. Bellamy L. J., Übers. aus dem Engl. Darmstadt. Dr. D. Steinkopff, 1955, XV, 300 S., ill., 24.—DM) (нем.)

См. также: Структура молекул: неорганич. 77840, 77842, 77845; органич. 77935; по рентген. данным 77358, 77361, 77363, 77373, 77377, 77383—77385. Энергия связей 77844. Спектры 77399—77401, 77685, 77860, 77947, 77948, 77958, 77974, 78019. Дипольные моменты и диэлектрич. св-ва 77477, 77478. Магнитные св-ва 77442, 77443, 77448, 77821. Реакционная способность 77569, 77944, 77946, 77950, 77959. Межмол. взаимодействие и водородная связь 77519, 77675. Др. вопр. 77254, 77389, 77390, 78033

КРИСТАЛЛЫ

77337. Статистический метод определения знаков структурных факторов. Симерская (A statistical method for the determination of the signs of structure factors. Simerská Marie), Чехосл. физ. ж., 1956, **6**, № 1, 1—7 (англ.; рез. русс.)

Выведена ф-ла среднего значения произведения произвольного числа m единичных амплитуд с постоянной суммой индексов. Ф-ла может быть использована для установления статистич. методом знаковых связей структур-

XUM

ных амплитуд для кристаллов как с одинаковыми, так и с разными атомами. Для рассмотренных частных значений $m \leq 4$ выведенная ф-ла дает либо тривиальные результаты, либо аналоги ранее известных статистич. соотношений. Надежность установления знаков с помощью выведенной ф-лы продемонстрирована на известных структурах β-Se и метаборной к-ты. Статистич. соотношение выполняется для произведений с достаточно большими единичными амплитудами. Т. Т.

77338. **Некоторые соотношения между структурными факторами. Буллоу, Крукшанк** (Some relations between structure factors. Bullough R. K., Cruickshank D. W. J.), Acta crystallogr., 1955, 8, №1, 29—31 (англ.)
См. РЖФиз, 1956, 22613.

77339. **О некоторых возможностях устранения ошибок при прецизионном определении параметров элементарной ячейки кристаллов. Иевиньш А. Ф., Шварц Е. М.,** Latvijas PSR zinātņu akademijas Vēstis, Изв. АН ЛатвССР, 1956, № 2, 117—126 (рез. лат.)
Показана возможность прецизионного определения параметров решетки при применении неточных камер и асимметрич. метода. Для исключения ошибки, вызванной наличием эксцентриситета между осью камеры и осью вращения препарата, предлагается ввести поправочный коэфф. K, вычисляемый для данной камеры по ф-ле: $\alpha/2 = \Delta\varphi = -p \cos\Omega / R \cos\varphi \sin\varphi = K \cos\varphi \sin\varphi$, где α — смещение интерференций, определяемое экспериментально из двух снимков одного и того же в-ва с поворотом крышки камеры на 180°, R — радиус камеры, p и $\cos\Omega$ — величины, характеризующие величину эксцентриситета. В неточной камере получены порошкограммы Al, Pb и LiF. Коэфф. K вычислен по порошкограмме Al. С помощью этого коэфф. корригированы углы остальных порошкограмм и вычисленные постоянные α. Они совпали с соответствующими постоянными, полученными в точных камерах. Применение микрофотометра для определения координат середины линии дифракции, как показали измерения порошкограмм NaCl, NaF, LiF, TlCl, Al, Sn, Bi и Mg, особых преимуществ перед визуальным методом не имеет, но с помощью микрофотометра получается более близко совпадающие результаты, чем при визуальном измерении. У. А.

77340. **Метод подсчета структурных факторов. Роз, Эрпен** (Une méthode de calcul des facteurs de structure. Rose A.-J., Herpin P.), Bull. Soc. franç. minéral. et cristallogr., 1956, 79, № 1-3, 178—179 (франц.)
Сообщается об использовании для расчета 3-мерных рядов Фурье счетной машины, принципы которой были описаны ранее (Rose A.-J., J. rech. Centre nat. rech. Scient, 1948, № 7, 139). Машина автоматически выполняет подсчет ряда $\Sigma_h \Sigma_k \Sigma_l A\,(hkl) \sin(\cos)\,[hx + ky + lz]$ для всех значений x в интервале от 0 до 1 при постоянных y и z и заданных на перфоленте $A(hkl)$ и hkl. Машина может быть использована для подсчета атомных факторов, т. е. ряда вида $\Sigma_j f_j \sin(\cos)\,[hx_j + ky_j + lz_i]$. Здесь задаются x_j, y_j, z_j и подсчет ведется для всех hkl с постоянными k, l и h, пробегающими все значения от 0 до 64. Промежуточные результаты суммирования тригонометрич. части записываются машиной для последующего умножения на f_j для каждого сорта атомов. Т. Т.

77341. **О штрипсовых методах подсчета синтезов Фурье в структурном анализе кристаллов. Белов Н. В., Тархова Т. Н.,** Кристаллография, 1956, 1, № 1, 132—136
Описан новый тип штрипсов, получающихся из обычных заменой всех отрицательных чисел штрипсов их дополнениями до 100. Подсчет синтезов на таких штрипсах снижает напряжение у работающего за счет замены операций сложения и вычитания одним сложением. Приведенные схема и таблицы косинусов и синусов для амплитуды 100 и l от 1 до 30 при шестидесятиричном разделении оси позволяют изготовить штрипсы нового образца для любых значений амплитуд. Т. Т.

77342. **Номографический метод подсчета структурных факторов. Белов Н. В., Тархова Т. Н.,** Кристаллография, 1956, 1, № 2, 235—238
Новый тип номограмм для подсчета геометрич. структурных факторов с аргументом у cos (sin)-функций в виде суммы (РЖХим, 1955, 7057) оказался весьма полезным и в тех случаях, когда можно пользоваться логарифмич. номограммами. Подробно излагаются способ построения такой номограммы и правила пользования ею на примере целого ряда пространственных ромбич. федоровских групп. Т. Т.

77343. **Номограмма для подбора излучений при прецизионных измерениях параметра кубической решетки. Герцрикен С. Д.,** Наук. зап. Київськ. ун-т, 1955, 14, № 8, 83—86
Предлагаемая номограмма позволяет выбрать наиболее подходящую длину волны из числа K_α и K_β для Cr, Fe, Mn, Co, Ni, Cu и Zn, а также найти соответствующее отражение hkl, которое при данной λ имеет угол ϑ, максимально приближающийся к 90°. Номограмма пригодна только для кубич. кристаллов с величиной параметра a в пределах 2,8—6,0 кX. При использовании номограммы необходимо знание приближенных значений a. Ю. П.

77344. **Определение лауэ-класса и ориентации неограненного кристалла по одному снимку неподвижного кристалла в полихроматическом излучении. Заславский А. И., Рогачев Д. Л.,** Кристаллография, 1956, 1, № 2, 159—164
Определение ориентировки кристалла и класса рентгеновской диффракционной симметрии нового минерала, названного «розовым пластинчатым Fe-силикатом», проведено методом «рентгеновской гониометрии». Для построения проекции применен один полихроматич. снимок, полученный в цилиндрич. кассете. Определение по точкам рентгенограммы углов проекции проводилось графически с помощью спец. сетки (Henri N. F. M. и др., The Interpretation of X-ray Diffraction Photographs. London, 1951). Указаны математич. выражения, позволяющие по координатам точки на ретгенограмме вычислить соответствующие сферич. углы. Для наглядности предложено вместо построения стереографич. проекции на плоскости пользоваться проекцией на сфере. М. У.

77345. **Применение теоремы свертки для вывода формулы температурного фактора. Вайнштейн Б. К.,** Кристаллография, 1956, 1, № 1, 137—138
Дан вывод ф-лы атомнотемпературного фактора с помощью теоремы свертки. Отмечается, что теорема свертки может быть применена как для вывода ранее известных результатов более простым путем, так и для получения новых результатов в теории рассеяния и структурного анализа кристаллов. Т. Т.

77346. **Одномерный полиморфизм. Шнир** (Polymorphism in one dimension. Schneer Cecil J.), Acta crystallogr., 1955, 8, № 5, 279—285 (англ.)
См. РЖФиз, 1956, 13369.

77347. **Рентгенографическое исследование структуры отливки алюминия высокой чистоты с точки зрения анизотропии скорости роста кристалла. I. Такаки, Коямa** (X-ray studies on the cast structure of high purity aluminium in the light of anisotropy of the rate of crystal growth. (I). Takaki Hideo, Koyama Masashige), Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ., 1955, 33, № 4, 144—152 (англ.)

77348. **Кристаллографические соотношения в стареющих сплавах Cu—Be. Боулз, Тегарт** (Crystallographic relationships in aged copper-beryllium alloys.

Bowles J. S., Tegart W. J. McG), Acta metallurgica, 1955, **3**, № 6, 590—597 (англ.; рез. франц., нем.)

77349. Структурные соотношения $CuAl_2$ и продуктов выделения сплавов Al—Cu. Делингер, Пфлейдерер (Strukturbeziehungen des $CuAl_2$ und der Ausscheidungsgitter von Aluminium-Kupfer-Legierungen. Dehlinger Ulrich, Pfleiderer Hans), Z. Metallkunde, 1956, **47**, № 4, 229—231 (нем; рез. англ.)

77350. Кристаллическая структура дейтеридов иттербия и европия. Корст, Уорф (The crystal structure of the deuterides of ytterbium and europium. Korst William L., Warf James C.), Acta crystallogr., 1956, **9**, № 5, 452—454 (англ.)

По ранее описанному методу (РЖХим, 1954, 17127) получены Yb и Eu, а затем их дейтериды с максим. содержанием D, соответст. составам $YbD_{1,93}$ (**I**) и $EuD_{1,95}$ (**II**). Так как дебаеграммы **I** и гидридов щел.-зем. элементов подобны, для **I** предположена ф. гр. *Pnma* и рассчитана интенсивность всех линий в предположении, что Yb занимает положение 4 (*c*) с $x = 0,240$; $z = 0,110$. После индицирования найдено: *a* 5,871, *b* 3,561, *c* 6,763 (± 0,005 A). Для **II** *a* 6,21, *b* 3,77, *c* 7,16 (± 0,02A). Л. К.

77351. Высокотемпературное рентгенографическое изучение окислов урана в области UO_2—U_3O_8. Грёнволль (High—temperature X-ray study of uranium oxides in the UO_2—U_3O_8 region. Grønvold Fredrik), J. Inorg. and Nuclear Chem., 1955, **1**, № 6, 357—370 (англ.)

Окислы состава в интервале UO_2 — U_3O_8 получены нагреванием соответствующих смесей UO_2 и U_3O_8 (с интервалом 0,05 атома O на атом U) при 1000° в эвакуированной запаянной кварцевой трубке. Рентгенографически при комнатной т-ре найдены фазы: UO_2, U_4O_9 и U_3O_{8-x}. Получены значения параметров решеток: $UO_{2,00}$ *a* 5,4704; $UO_{2,20}$ *a* 5,4462; $UO_{2,25}$ *a* 5,4411 ± 0,0008 A (при 20±2°). Несколько слабых линий на снимке U_4O_9 показывают, что атомы U располагаются не точно в центрах граней. Состав фазы U_3O_{8-x}, находящейся в равновесии с U_4O_9, близок к $UO_{2,61 \pm 0,01}$. Параметры решетки $UO_{2,667}$ *a* 6,7198 ± 0,0012, *b* 3,9831 ± 0,0015, *c* 4,1462 ± 0,0008. Приведены данные для $UO_{2,60}$, $UO_{2,633}$, $UO_{2,65}$. Измерения ρ в интервале UO_2 — U_3O_8 дали: UO_2 10,793; U_4O_9 11,159; $UO_{2,633}$ 8,408; $UO_{2,667}$ 8,378. Предел гомогенности фазы UO_2 при 960° достигает $UO_{2,20}$. Параметр решетки UO_2 изменяется от 20 до 946° по ф-ле: $a_t = 5,4704\,[1 + 10,8 \cdot 10^{-6}(t - 20°)] \pm 0,0004$. Образцы составов $UO_{2,30}$, $UO_{2,40}$, $UO_{2,50}$ в интервале т-р 20—950° состоят из фаз U_4O_9 и U_3O_{8-x}. Нижним пределом гомогенности фазы U_3O_{8-x} при 250° является $UO_{2,60}$. Образцы $UO_{2,667}$ при 500° не являются гексагональными в отличие от данных, полученных ранее (РЖХим, 1956, 3625), но их отклонения от гексагональной симметрии незначительно. Л. К.

77352. Полуторный окисел индия, In_2O_3. Старицкий (Indium sesquioxide, In_2O_3. Staritzky Eugene), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 4, Part 1, 553 (англ.)

In_2O_3 получался окислением металлич. In. Структура его относится к типу Tl_2O_3, *a* 10,105₆ ± 0,0010 A, $n = 16$, ρ (рент.) 7,143, ф. гр. *Ia*3. Показатель преломления 2,08 (λ 5893 A). Кристаллы бесцветны. Приведены данные порошкограммы (*I* и *d*). Р. О.

77353. Изменения параметров решетки Cr_2O_3 вблизи температуры Кюри. Гринуолд (Changes in lattice constant of Cr_2O_3 near the Curie temperature. Greenwald Selma), Nature, 1956, **177**, № 4502, 286—287 (англ.)

Дополнительное рентгенографич. исследование (Greenwald S., Nature, 1951, **168**, 379) изменения параметров кристаллич. решетки Cr_2O_3 при переходе через антиферромагнитную точку Кюри (по магнитным измерениям ≈38°). Применялся диффрактометр «Норелко». Параметр *c* в переходной области (≈10—45°) возрастает линейно при понижении т-ры, параметр *a*, напротив, нелинейно уменьшается; *c*/*a* уменьшается; ромбоэдрич. угол уменьшается резко. При 95°K *a* 4,944, *c* 13,599A. Р. О.

77354. Полуторный окисел неодима, Nd_2O_3, форма A. Дуглас (Neodymium sesquioxide, Nd_2O_3, form A. Douglass R. M.) Analyt., Chem., 1956, **28**, № 4, Part 1, 551—552 (англ.)

A-форма Nd_2O_3 (**I**) получалась путем плавления C-формы в кислородно-ацетиленовом пламени (3000—3500°). Последняя получалась прокаливанием продажного $NH_4Nd(NO_3)_4$ в электрич. печи при 815 ± 20° в течение 72 час. Существование B-формы **I** не подтверждается. Исследованные кристаллы **I** относятся к тригональной сингонии. Спайность по {0001}; *a* 3,84₁, *c* 6,00₂ A, $n = 1$, ρ (рент.) 7,27₇ ф. гр. $P\bar{3}m1$. Оптич. данные: кристаллы светлоголубые, одноосные, отрицательные, n_m 2,11, n_p 2,10 (для λ 5893 A). Приведены данные порошкограммы (*I* и *d*) и спектра поглощения (λ и *I*). Р. О.

77355. Полуторный окисел самария Sm_2O_3, форма B. Дуглас, Старицкий (Samarium sesquioxide, Sm_2O_3, form *B*. Douglass R. M., Staritzky Eugene), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 4, Part 1, 552 (англ.)

Ранее было показано, что форма B является одной из трех полиморфных модификаций полуторных окислов редкоземельных элементов (Goldschmidt V. M., Ulrich F., Barth T., Skrifter Norske Videnskaps-Akad. Oslo, I, Mat-Nat. *Kl*. 1925, № 5, 5). Кристаллы формы *B* для Sm_2O_3 получены нагреванием Sm_2O_3 в кислородо-ацетиленовом пламени (3000—3500°). Параметры решетки: *a* 14,17, *b* 3,63, *c* 8,84 A, β 99,96°, $n = 6$, вероятные ф. гр. *C*2/*m*, *C*2, *Cm*. Оптич. свойства: n_p 2,070, $n_m = 2,093$, n_g 2,095, 2*V* 29,5°. Приведены данные индицирования порошкограммы. Е. Ш.

77356. Бориды редкоземельных металлов. Пост, Московиц, Глейзер (Borides of rare earth metals. Post B., Moskowitz D., Glaser F. W.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 9, 1800—1802 (англ.)

Бориды редкоземельных металлов, полученные нагреванием различных по составу смесей окислов металлов с B и C при 1500—1800° в атмосфере H_2, изучены методом порошка. Наиболее устойчивы бориды типа MB_6 (структурный тип CsCl) с *a*: LaB_6 4,153; PrB_6 4,130; SmB_6 4,129; GdB_6 4,110; YbB_6 4,140; ThB_6 4,110 A. Бориды типа MB_{12} получить не удалось. Бориды типа MB_4 кристаллизуются в тетрагональной сингонии с параметрами: PrB_4 *a* 7,20; *c* 4,11; SmB_4 7,12; 4,07; GdB_4 7,12; 4,05; YbB_4 7,01; 4,00A, изоморфны CeB_4, ThB_4 и UB_4. На некоторых снимках найдены линии фазы MB_x (с $x = 3$ или 4), которые могут быть индицированы в тетрагональной сингонии с периодами: LaB_x *a* 3,82; *c* 3,96; PrB_x 3,81; 3,81; GdB_x 3,79; 3,63, YbB_x 3,77, 3,56A. Возможно, что эта фаза стабилизируется примесью C. Л. К.

77357. Политипные кристаллы синтетического сульфида цинка. Строк, Брофи (Synthetic zinc sulfide polytype crystals. Strock Lester W., Brophy Vincent A.), Amer. Mineralogist, 1955, **40**, № 1—2, 94—106 (англ).

См. РЖФиз, 1956, 13336.

77358. Рентгеноструктурное исследование кристаллов $InF_3 \cdot 3H_2O$. Бокий Г. Б., Ходашова Т. С., Кристаллография, 1956, **1**, № 2, 197—204

Кристаллы $InF_3 \cdot 3H_2O$ представляют собой бесцветные четырехгранные иглы. Оптич. данные: псевдоодноосность, n_p 1,425, n_m 1,450. Элементарная ячейка псевдотетрагональна, $a = b = 7,88$, *c* 4,13 ± 0,05 кX, β 90° ± 0°10′, ρ 2,83, $n = 2$, ф. гр. *P*2/*n* (ось 2 параллельна *z*). Перво-

начальные данные о положении атомов в структуре получены из проекции Паттерсона, а уточнение проводилось по проекции электронной плотности на (100). Рентгенографически неразличимые F и H_2O распределены в структуре на основании кристаллохим. анализа. Положение атомов: In в (*c*) (0,00, 0,500, 0,335); $H_2O_{(1)}$ в (*a*) (0,00, 0,00, 0,061); $H_2O_{(2)}$ в (*g*) (0,742, 0,117, 0,290); $F_{(1)}$ в (*c*) (0,00, 0,500, 0,835); $F_{(2)}$ в (*g*) (0,113, 0,261, 0,335). Структура координационная, не содержащая изолированных комплексов. In окружен октаэдрически: $4F + 2H_2O$. Октаэдры образуют одномерные цепочки вдоль оси *z*. Связь между октаэдрами осуществляется через общие атомы F. Молекулы $H_2O_{(2)}$ образуют бесконечные цепочки вдоль оси *z*. Последние соединяются между собой молекулами $H_2O_{(1)}$ в гофрированные сетки, параллельные (110). Молекулы $H_2O_{(1,2)}$ имеют тетраэдрич. координацию. Межатомные расстояния: $In-F_{(1)}$ 2,07, $In-F_{(2)}$ 2,08 (меньше суммы ионных радиусов, равной 2,27, по мнению авторов, за счет поляризации; координационное число атомов F — 2); $In-H_2O_{(2)}$ 2,13; $H_2O_{(1)}-H_2O_{(2)}$ 2,67; $H_2O_{(2)}-H_2O_{(2)}$ 2,73 и 3,19 A. Отмечается связь между исследуемой структурой и PbO. Р. О.

77359. **К кристаллографии обезвоживания гидраргиллита. Зальфельд** (Zur Kristallographie der Hydrargillit-Entwässerung. Saalfeld Horst), Naturwissenschaften, 1956, **43**, № 7, 155—156 (нем.)

Целью исследования было проследить кристаллохимически процесс обезвоживания гидраргиллита (**I**) в гидротермальных условиях (270°, 70 *атм*) при его превращении в бёмит (**II**). Согласно рентгенограммам существуют две преимущественные ориентации образующихся кристалликов **II** относительно кристаллов исходного **I**: 1) ось *b* **II** параллельна оси *c* **I**, 2) ось *b* **II** параллельна направлениям [021] или [0$\bar{2}$1]. Это обусловлено близостью периодов чередования атомов и атомных плоскостей вдоль соответствующих направлений при указанных взаимных ориентациях кристалликов обоих минералов. Б. З.

77360. **Об амидах и нитридах металлов. Сообщение 29. Кристаллическая структура амида натрия. Юца, Вебер, Опп** (Kristallstruktur des Natriumamids. 29. Mitteilung. Über Metallamide und nitride. Juza Robert, Weber Hans Hermann, Opp Karl), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1956, **284**, № 1—3, 73—82 (нем.)

Подробное изложение материала, опубликованного в предыдущем сообщении (РЖХим, 1956, 190). Л. К.

77361. **Структура ферромагнитных ферритов редких земель. Берто, Форра** (Structure des ferrites ferrimagnétiques des terres rares. Bertaut Félix, Forrat Francis), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 3, 382—384 (франц.)

В результате обсуждения причины спонтанной намагниченности (СН) ферритов редкоземельных элементов, в частности $FeGdO_3$, авторы приходят к выводу о правильности точки зрения Неэля (РЖХим, 1955, 42508) и об ошибочности утверждения, что СН в исследуемых ферритах редких земель обусловливается структурой типа перовскита (Guiot—Guillain G., C. r. Acad. sci., 1951, **232**, 1832). Для подтверждения этого предположения проведено рентгеноструктурное исследование феррита Gd с более высоким содержанием Fe_2O_3, чем соответствующее составу 1 : 1. При систематич. повышении доли Fe вместо перовскитной фазы постепенно начинает появляться новая фаза, структура которой описывается ф-лой $nFe_2O_3 \cdot Gd_2O_3$ с *n*, несколько меньшим 2. Структурным исследованием для этой фазы установлена ф-ла $5Fe_2O_3 \cdot 3Gd_2O_3$ с куб. центрированной решеткой, *a* 12,44A; $Z = 8$ ($Fe_5Gd_3O_{12}$), ф. гр. *Ia3d*. Атомы Fe занимают положение 16 (*a*) и 24 (*d*), атомы Gd 24 (*c*). Атом Fe (*a*) имеет 6 соседей Fe (*d*) или Gd (*c*) в вершинах октаэдра на расстоянии $a\sqrt{5/8} = 3{,}48$ A. Атом Fe (*d*) или Gd (*c*) имеет 4 соседей Fe (*a*) в вершинах тетраэдра. Кроме того, каждый атом Fe (*d*) или Gd (*c*) окружен по тетраэдру 4 атомами того же сорта на расстояниях $a\sqrt{6/8} = 3{,}81$ A. Наиболее короткое расстояние Fe (*a*) — Fe (*a*) равно $a\sqrt{3/4} = 5{,}39$ A. Атомы O занимают положения 96 (*h*) с параметрами $x = 0{,}142$ $y = -0{,}028$, $z = 0{,}052$. Атомы Fe (*a*) находятся в правильных октаэдрах (Fe — O 1,94 A), атомы Fe (*d*) находятся в тетраэдрах (Fe — O 1,84 A), атом Gd (24 *c*) окружен 8 атомами O (Gd — O 2,51 A). Установлено, что эта структура изотипна гранатам $A_3B_2(SiO_4)_3$. Исследовались также другие в-ва с ф-лой $Fe_5B_3O_{12}$ с B = Er, Y, Dy, Gd, $Y_{0,5}Nd_{0,5}$, Sm. Параметр *a* этих в-в менялся по мере роста атомного радиуса иона B от 12,33 до 12,52 A. Авторы считают, что наличие в исследованной куб. фазе атомов Fe двух сортов: (*a*) и (*d*) подтверждает правильность точки зрения Неэля о причине спонтанной намагниченности этих соединений. Г. Г.

77362. **Строение комплексных фторидов. I. Гексафтороосмат калия $KOsF_6$. Хепуэрт, Джэк, Уэстленд** (Structures of complex fluorides. I. Potassium hexafluoro-osmate (V), $KOsF_6$. Hepworth M. A., Jack K. H., Westland G. J.), J. Inorg. and Nuclear Chem., 1956, 2, № 2, 79—87 (англ.)

Из дебаеграмм $KOsF_6$ (**I**) определены параметры ромбоэдрич. решетки **I**: *a* 4,991 ± 0,001 A, α 97,18 ± 0,02°, $n = 1$, ф. гр. $R\bar{3}$. Координаты атомов: Os 0,0,0; K 1/2 1/2 1/2; 6F ± (*x*, *y*, *z*), ± (*z*, *x*, *y*), ± (*y*, *z*, *x*) с *x* 0,717 ± ± 0,005, *y* 0,789 ± 0,005 и *z* 0,103 ± 0,005. Структура **I** может быть описана как деформированная решетка типа CsCl, содержащая ионы K^+ и искаженные (сжатые по оси 3) октаэдры OsF_6^-; она сходна с известной для $BaXF_6$, где X = Si, Ge, Ru (4+). $TlSbF_6$ и $MRuF_6$, где M = K, Rb, Cs (РЖХим, 1956, 3642), обладающих более высокой симметрией $R\bar{3}m$. В октаэдрах OsF_6^- в структуре **I** расстояния Os — F 1,82, F — F 2,48 (2) и 2,66 (2) A. Атомы K окружены 12 F с расстояниями K — F 2,84 и 3,17 A; расстояние F — F из разных комплексов 2,87 A; наименьшее расстояние K — Os 3,74 (2) A. Эта структура может наблюдаться при отношении радиусов M и F, близком к 1. $NaOsF_6$ образует моноклинные кристаллы с параметрами решетки: *a* 4,88, *b* 2,68, *c* 4,41 A, β 93,4°; сходную структуру имеет и $AgOsF_6$. Для ряда других комплексов найдены ромбоэдрич. ячейки с параметрами *a* и α: $KRuF_6$ 4,97, 97,4°, $RbRuF_6$ 5,07, 96,9°; $CsRuF_6$ 5,25, 96,3°; $BaRuF_6$ 4,89, 97,9°; $CsOsF_6$ 5,28, 96,1°; $KIrF_6$ 4,98, 97,4°; $CsIrF_6$ 5,27, 96,2°; $BaIrF_6$ 4,90, 97,8°. Размеры ячеек близки к ожидаемому для типа $BaSiF_6$, но результаты точных измерений интенсивности несовместимы, по крайней мере для части этих в-в, с ф. гр. $R\bar{3}m$. Синтез в-в см. РЖХим, 1955, 13789; 1956, 61263. И. Р.

77363. **Кристаллическая структура гексахлорокадмоата калия. Бергерхофф, Шмиц-Дюмон** (Die Kristallstruktur des Kaliumhexachlorocadmats (II). Bergerhoff Günter, Schmitz-Dumont O.), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1956, **284**, № 1—3, 10—19 (нем.)

При рентгенографич. изучении K_4CdCl_6 (**I**), $(NH_4)_4 \times$ $\times CdCl_6$ (**II**) и Rb_4CdCl_6 (**III**) применялся метод порошка (для **I** — также методы вращения и Вейссенберга). Параметры ромбоэдрич. решетки: **I** *a* 8,53 кX, α 90°, ρ 2,52; $Z = 2$, ф. гр. $R\bar{3}c$; **II** 8,75, 89° 10′; **III** 8,70, 88°46′. Структура **I** определена построением проекции электронной плотности вдоль гексагональной оси *c* и ребра ромбоэдра *a*. Структура **I** содержит цепи из окта-

XUM

эдров $[CdCl_6]^{4-}$, соединенных ионами K^+ вдоль оси *c*. Остальные ионы K^+ располагаются в пустотах, образованных ионами Cl^- трех соседних цепей. Координаты атомов: $K_{(1)}$ в 2 (*a*), $K_{(2)}$ в 6 (*e*) с $x = 0{,}634$; Cd в 2 (*b*); Cl в 12 (*f*), $x = 0{,}117$, $y = 0{,}267$, $z = 0{,}918$. Межатомные расстояния (в к X) Cd — Cl 2,63; $K_{(1)}$ — Cl 3,08; $K_{(2)}$ — Cl 3,16—3,44; Cl — Cl 3,7—4,5. Л. К.

77364. Пентагидрат сульфата неодима $Nd_2(SO_4)_3 \cdot 5H_2O$ **Старицкий, Кромер** (Dineodymium trisulfate pentahydrate, $Nd_2(SO_4)_3 \cdot 5H_2O$. Staritzky Eugene, Cromer Don T.), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 4, Part 1, 555 (англ.)

Проведено морфологич. исследование кристаллов $Nd_2(SO_4)_3 \cdot 5H_2O$, полученных из р-ра $Nd_2(SO_4)_3$ в конц. серной к-те. Кристаллы принадлежат к моноклинной сингонии, призматич. виду симметрии. Параметры решетки: *a* 15,75, *b* 9,61, *c* 10,24 A, β 120,3°, *n* = 4, ф. гр. *C* 2/*c*. Оптич. свойства: $n_p = 1{,}582$, $n_m = 1{,}600$, $n_g = 1{,}608$, $2V = 66°$. Приведены данные индицирования дебаеграммы. Е. Ш.

77365. Обсуждение структур гексагональной модификации титаната бария и двуокиси титана. Вауcден (An explanation of the structures of hexagonal barium titanate and titanium dioxide. Vousden P.), Acta crystallogr., 1956, **9**, № 2, 141—142 (англ.)

Возможность реализующегося в гексагональной модификации $BaTiO_3$ (**I**) сочленения октаэдров TiO_6 по их граням объясняется полуполярным характером связи Ti — O; наличие не чисто ионных сил, действующих внутри октаэдров TiO_6, определяет умеренное взаимное отталкивание атомов Ti, которое допускает указанное соединение Ti-октаэдров друг с другом. В результате сопоставления расстояний Ti — O и Ba — O в структуре **I** и структуре кубич. $BaTiO_3$ с идеальными (сумма гольдшмидтовских радиусов) межатомными расстояниями автор устанавливает, что в случае **I** расстояния катион — анион ближе к идеальным; указанное обстоятельство, по мнению автора, определяет бо́льшую устойчивость структуры **I**. Характерные структурные особенности (способы соединения Ti-октаэдров) модификаций TiO_2 рассматриваются подобным же образом, исходя из полуполярной природы сил внутри Ti-октаэдров, причем наибольшее внимание уделяется изменению углов между связями Ti — O — Ti. Ю. П.

77366. Рентгенографическое исследование системы KF — MgF_2. Реми, Хансен (Röntgenographische Untersuchung des Systems KF—MgF_2. Remy Heinrich, Hansen Franz), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1956, **283**, № 1—6, 277—286 (нем.)

Рентгенографич. исследование с целью подтверждения строения некоторых соединений в системе KF — MgF_2, изученной ранее термич. методом (Remy. H. Seemann W., Rec. Trav. chim. Pays-Bas. 1940, **59**, 516). Сплавы приготавливались расплавлением в Pt-тиглях. KF получено из KHF_2 путем медленного нагревания, MgF_2 из $MgSO_4$ и NH_4F. Смесь выдерживалась в расплавленном состоянии в течение получаса для лучшего перемешивания. Проведен фазовый анализ приготовленных сплавов, который подтвердил существование соединений $KMgF_3$ (**I**) и K_2MgF_4 (**II**) и их границы распространения, изученные ранее методом термич. анализа. Соединение **I** имеет куб. решетку с параметром *a* 3,973 A, со структурой типа перовскита. Соединение **II** обладает тетрагональной решеткой с параметрами *a* 3,955; *c* 13,70₆A. *c*/*a* 3,306₂. **II** имеет меньшую плотность (ρ 2,88), чем **I** (ρ (изм.) 3,18; ρ (рент.) 3,169), но более высокую, чем KF (ρ (изм.) 2,48) ρ (рент.) 2,505). **II** образуется при т-ре 840° при затвердевании расплава с молекулярным соотношением MgF_2 : KF = 1:2 в результате р-ции в твердом состоянии. В. С.

77367. $KAg(CN)_2$. Старицкий (Potassium silver dicyanide. $KAg(CN)_2$. Staritzky Eugene), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 3, 419—420 (англ.)

Гониометрически и рентгенографически исследовались тригональные кристаллы $KAg(CN)_2$, полученные выпариванием водн. р-ра смеси KCN и AgCN. Простые формы: {100}, {$1\bar{2}\bar{2}$}, {111}; {$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$}; {$\bar{2}\bar{1}\bar{1}$}; {$\bar{1}00$}; {$\bar{1}22$}. Параметры решетки: *a* 7,40, *c* 17,59 A, β 67°31′, *n* = 6, ρ 2,376, ф. гр. $P\bar{3}c$. Показатели преломления (λNa) $n_m = 1{,}4915$, $n_g = 1{,}6035$. Приводятся данные порошкограмм. У. А.

77368. $K_3Ag(CN)_4$. Старицкий, Эллингер (Tripotassium silver tetracyanide, $K_3Ag(CN)_4$. Staritzky Eugene, Ellinger Finley H.), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 3, 423 (англ.)

Гониометрически и рентгенографически исследованы тригональные кристаллы $K_3Ag(CN)_4$, полученные выпариванием водн. р-ра смеси KCN и AgCN с молярным отношением 1 : 3. Простые формы: {110}, {011}, {$1\bar{1}1$}, {$\bar{1}11$}, {$11\bar{1}$}. Параметры решетки: *a* 8.19 A, α 74,2°, *n* = 2, ρ 2,10, ф. гр. *R*32. Показатели преломления (5893 A) $n_m = 1{,}521$, $n_p = 1{,}516$. Приводятся данные порошкограмм. У. А.

77369. $KCu(CN)_2$. Старицкий, Уокер (Potassium copper dicyanide, $KCu(CN)_2$. Staritzky Eugene, Walker Donald I.), Analyt. Chem. 1956, **28**, № 3, 419 (англ.)

Гониометрически и рентгенографически исследованы моноклинные кристаллы $KCu(CN)_2$, полученного выпариванием при комнатной т-ре водн. р-ра, содержащего 20% KCN и 14% CuCN. Простые формы: {100}, {001}. {110}, {$\bar{1}02$}, {011}, {111}. Параметры решетки: *a* 7,57, *b* 7,82, *c* 7,45 A, β 102,2°, *n* = 4, ρ 2,384, ф. гр. $P2_1/c$. Показатели преломления (5893 A); $n_X = 1{,}589 \pm 0{,}002$; $n_Y = 1{,}705 \pm 0{,}003$; $n_Z = 1{,}718 \pm 0{,}005$; $Y = b$; $X \wedge c = 68°$; $2V_Z = 35°$; $r > V$. Приводятся данные порошкограмм. У. А.

77370. $K_3Cu(CN)_4$. Старицкий, Эллингер (Tripotassium copper tetracyanide, $K_3Cu(CN)_4$. Staritzky Eugene, Ellinger Finley H.), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 3, 422 (англ.)

Рентгенографически исследован $K_3Cu(CN)_4$, полученный в результате испарения р-ра, содержащего смесь цианидов с молярным отношением KCN : CuCN = 3 : 1. Кристаллы тригональные, простые формы {110}, {111}, α 73°55′, *a* 8,02A, $\rho_{рент}$ 2,03, *n* = 2, ф. гр. *R*32; $n_m = 1{,}555$, $n_p = 1{,}547$. У. А.

77371. $KCu_2(CN)_3 \cdot H_2O$. Уокер, Старицкий (Potassium dicopper tricyanide monohydrate, $KCu_2(CN)_3 \cdot H_2O$. Walker Donald I., Staritzky Eugene), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 3, 421—422 (англ.)

Гониометрически и рентгенографически исследованы бесцветные кристаллы $KCu_2(CN)_3 \cdot H_2O$, полученные охлаждением водн. р-ра цианидов в присутствии избытка твердого CuCN. Простые формы: {100}, {001}, {110}, {101}, {111}. Параметры решетки: *a* 12,11, *b* 8,16, *c* 7,44A, β 97,5°, *n* = 4, ρ 2,365, ф. гр. $P2_1/c$. Показатели преломления (5893A): $n_X = 1{,}582$; $n_Y = 1{,}744$; $n_Z = 1{,}748$. У. А.

77372. Тетрагидрат сульфата неодима и аммония $NH_4Nd(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$. Старицкий, Кромер (Ammonium neodymium disulfate tetrahydrate $NH_4Nd(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$. Staritzky Eugene, Cromer Don T.), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 4, Part 1, 554—555 (англ.)

Кристаллы $NH_4Nd(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$, полученные сливанием водн. р-ров (или р-ров в разб. H_2SO_4) исходных простых сульфатов в стехиометрич. соотношении, относятся к моноклинной сингонии, *a* 6,63, *b* 18,94, *c* 8,80 A· β 96,2°, ρ 2,584, ρ (рент.) 2,58, *n* = 4, ф. гр. $P2_1/c$. Оптич.

данные: при ориентации $Z = b$, $X \wedge c$ 74° показатели преломления (λ 5893 Å) n_X 1,531, n_Y 1,540 и n_Z 1,549; $2V_X = 89°$. Р. О.

77373. Кристаллическая структура салицилальдоксимата никеля. Мерритт, Гьюар, Лессор (The crystal structure of nickel salicylaldoxime. Merritt Lynne L., Jr, Guare Charles, Lessor Arthur E., Jr), Acta crystallogr., 1956, 9, № 3, 253—256 (англ.)

Рентгенографически (λ Cu, методы вращения и Вейсенберга) изучена структура $Ni[OC_6H_4CH = NOH]_2$. Параметры решетки: *a* 13,83, *b* 4,88, *c* 10,20 Å, β 110°26′, ρ (изм.) 1,73, ρ (рент.) 1,70, $n = 2$, ф. гр. $P2_1/n$. Из геометрич. соображений найдены знаки структурных амплитуд и затем методом проекций электронной плотности в сочетании с проекциями Паттерсона получены после нескольких уточнений координаты атомов. Молекула плоская. Среднее межатомное расстояние C — C в бензольном кольце 1,39 Å. Отмечено образование шестичленного кольца, содержащего Ni. Простые связи в этом кольце несколько укорочены, а двойные связи немного увеличены. Авторы предполагают, что в образовании кольца принимают участие 4*d*-орбиты Ni. В этой структуре наблюдается очень сильная внутримолекулярная водородная связь O — H ... O с расстоянием O — O 2,52 Å. В отличие от диметилглиоксимата Ni (РЖХим, 1954, 15975) здесь нет межмолекулярной связи Ni — Ni. В. П.

77374. О цельзиане. Гей (A note on celsian. Gay P.), Acta crystallogr., 1956, 9, № 5, 474 (англ.)

Автор утверждает, что параметры решетки цельзиана $BaSi_2Al_2O$, определенные ранее (Taylor W. H. и др., Z. Kristallogr., 1934, 87, 464), относятся к псевдоячейке, а истинная ячейка является объемноцентрированной и имеет вдвое больший параметр *c* по сравнению с псевдоячейкой (дополнительные слоевые линии на рентгенограмме колебания вокруг *c*). Полученные данные подтверждают предположение о сходстве богатых Ba цельзианов с богатыми Ca плагиоклазами (РЖХим, 1954, 17753). Предполагается, что цельзианы, так же как и анортиты, имеют упорядоченное распределение в структурном тетраэдрич. каркасе ионов Si^{4+} и Al^{3+}. Некоторые различия в рентгенограммах анортита и цельзиана (резкость дополнительных слоевых линий, наличие у анортита «запрещенных» рефлексов) могут быть объяснены большим размером и весом Ba по сравнению с Ca. Отмечается, что изученные образцы цельзианов содержали заметные кол-ва K-полевого шпата и что окончательные выводы о степени упорядочения ионов Si^{4+} и Al^{3+} могут быть сделаны лишь при изучении чисто Ba-полевых шпатов. В. А.

77375. Структура глинистых минералов. Шрёдер (Die Struktur der Tonminerale. Schroeder Diedrich), Wiss. Z. Univ. Rostock. Math.-naturwiss. Reihe, 1954—1955, 4, № 4, 421—426 (нем.)

Структурные особенности глинистых минералов подробно описаны и сопоставлены с их агрохим. свойствами. Э. Г.

77376. Изучение дегидроксилизации глинистых минералов с помощью колебательного высокотемпературного рентгеновского диффрактометра. Уэйсс, Роуленд (Oscillating-heating X-ray diffractometer studies of clay mineral dehydroxylation. Weiss E. J., Rowland Richards A.), Amer. Mineralogist, 1956, 41, №1-2, 117—126 (англ.)

С помощью высокотемпературного колебательного рентгеновского диффрактометра непрерывно прослежены структурные изменения, происходящие при нагреве глинистых минералов, что позволило установить тонкие различия между близкими их разновидностями. Образец, осажденный на платиновую пластинку, помещался в печь нагрева и колебался в пределах диффракционного пика в малом интервале углов, охватывающем возможные смещения максимума интенсивности отражения. В процессе нагревания пик (001) каолинита остается неизменно при 2θ = 12,32° и исчезает при 525°. Пик (002) хлорита смещается от 12,55 к 12,42° и спадает одновременно с увеличением интенсивности рефлекса (001). Пик (001) шеридапита резко возрастает при 575° и исчезает при 850°, смещаясь от 6,28 к 6,49°. У клинохлора пик (002) резко исчезает при 575°. У хлорида из Вермонта пик (001) начинает возрастать при 600°, достигает наибольшей интенсивности при 780°, начинает спадать при 840° и исчезает при 910°, смещаясь от 6,28 к 6,52°. Исчезновение пика (002) начинает при 600° и завершается при 910°. Увеличение интенсивности (001) связано с тем, что при нагреве бруситовые слои, отдельные и входящие в тальковый слой, изменяются различно и перестают погашать друг друга. Различия изменений дифференционных картин железистых и магнезиальных хлоритов определяются различием для обоих случаев преобразования бруситоподобных слоев. Б. З.

77377. Пятиковалентные терпиридиловые комплексы двухвалентных металлов. I. Стереохимия соединений цинка, кадмия и меди. Корбридж, Кокс (Five-covalent terpyridyl complexes of bivalent metals. Part I. The stereochemistry of the zinc, cadmium, and coppel compounds. Corbridge D. E. C., Cox E. G.), J. Chem. Soc., 1956, March, 594—603 (англ.)

Проведено рентгеноструктурное исследование терпиридиловых комплексов $C_{15}H_{11}N_3ZnCl_2$ (I), $C_{15}H_{11}N_3CdCl_2$ (II), $C_{15}H_{11}N_3CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (III). Соединения I и II диморфны. Изучена форма этих соединений, изоморфная III. Параметры решетки: I *a* 16,21, *b* 8,25, *c* 10,97 Å, β 93,5°; II *a* 16,42, *b* 8,22, *c* 11,15 Å, β 93°; III *a* 16,20, *b* 8,26, *c* 10,66 Å, β 95°. Во всех случаях $n = 4$, ф. гр. $P2_1/a$. Наиболее подробно изучено соединение I. Положения атомов Zn и $Cl_{(1)}$ и $Cl_{(2)}$ найдены из проекции Паттерсона (010) и синтеза Харкера $P\ (x^1/_2z)$. В проекции Фурье, с применением метода последовательных приближений, получено полное разрешение атомов пиридиновых колец. Координаты *y* определены при помощи линейных 3-мерных синтезов Паттерсона, проекций Паттерсона и Фурье (001) и проекции половины ячейки от $z = 0$ до $z = {}^1/_2$. Для уточнения были рассчитаны 7 сечений Фурье для *y* от 1/30 до 7/30 и линейные сечения, параллельные оси *b*. Найдено, что молекула $C_{15}H_{11}N_3ZnCl_2$ имеет форму искаженной тригональной дипирамиды с расстояниями Zn — N 2,2 (3) и Zn — Cl 2,29 (2) Å. Для соединений II и III детального исследования не проводилось, но из проекций Фурье (010) и (001) с несомненностью следует, что их молекулы также имеют форму тригональной дипирамиды. Такое строение молекул отвечает гибридизации dsp^3 в соответствии с результатами ранее опубликованного исследования (Kimball, J. Chem. Phys., 1940, 8, 188). Молекулы H_2O в III не локализованы. Е. Ш.

XUM

77378. Кристаллическая структура α-*транс*-коричной кислоты. Лейделл, Мак-Доналд, Шмидт (The crystal structure of α-*trans*-cinnamic acid. Ladell J., McDonald T. R. R., Schmidt G. M. J.), Acta crystallogr., 1956, **9**, № 2, 195 (англ.)

Предварительное сообщение. Стабильная α-модификация *транс*-коричной к-ты относится к моноклинной сингонии. Параметры решетки: *a* 7,79, *b* 18,07, *c* 5,67 А, β 97°, $n = 4$, ф. гр. $P2_1/n$. Структура определена с помощью трехмерных рядов Паттерсона. Основой структуры являются центросимметричные димеры, образованные за счет водородных связей. В. П.

77379. Данные порошкограмм для некоторых 1,3,4-оксадиазолов. Пфейффер (X-ray diffraction powder data for some 1,3,4-oxadiazoles. Pfeiffer Ralph R.), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 2, 206—207 (англ.)

77380. Кристаллографические данные для салицилальдоксима $C_7H_7O_2N$. Мерритт, Шредер (Crystallographic data for salicylaldoxime $C_7H_7O_2N$. Merritt Lynne L., Jr, Schroeder Edith), Acta crystallogr., 1956, **9**, № 2, 194 (англ.)

Приводятся предварительные результаты рентгенографич. изучения кристаллич. структуры салицилальдоксима $C_7H_7O_2N$ (**I**). Кристаллы **I** получены из спирт. р-ра и исследовались методами вращения, Вейссеберга, прецессии и порошка (фильтрованное излучение Cu-K_α). Параметры решетки: *a* 12,69, *b* 13,51, *c* 7,98 А; $n = 8$, ф. гр. $P2_12_12_1$. Приведены данные рентгенограммы порошка. Показатели преломления (определены иммерсионным методом), $n_p = 1{,}480$, $n_m = 1{,}76$, $n_g = 1{,}79—1{,}80$. Ю. П.

77381. Размеры элементарной ячейки и пространственная группа этилсульфата меди. Сваминатхан, Сиваражан, Рао (Unit cell dimensions and space group of copper ethyl sulphate. Swaminathan S., Sivarajan S. R., Rao R. V. G. Sundara), Current Sci., 1956, **25**, № 3, 81—82 (англ.)

Кристаллы $Cu(C_2H_5SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ принадлежат к ромбич. сингонии. Параметры решетки: *a* 9,73, *b* 7,30, *c* 19,70 А, ρ 1,79, $n = 4$, ф. гр. *Pbca*. Детальным хим. анализом подтверждено наличие четырех молекул H_2O на одну молекулу соли. Е. Ш.

77382. Идентификация органических соединений микроскопически и рентгенографически. Митчелл, Райленд (Identification of organic compounds by microscopy and X-ray diffractometry. Mitchell John Jr, Ryland Ada L.), Mikrochim. acta, 1956, № 1-3, 422—436 (англ.; рез. франц., нем.)

Предложено использовать совокупность обоих методов не только для идентификации органич. в-в, но также и для их фазового анализа. Приводятся данные исследований двух рядов смесей: *n*-броманилидов уксусной и пропионовой к-т и 2,4-динитрофенилгидразонов ацетальдегида и пропиональдегида. Г. П.

77383. Структура продукта присоединения, содержащего две молекулы монохлорида иода и одну молекулу 1,4-диоксана. Хассель, Вослеф (Structure of an addition compound containing two molecules of iodine monochloride and one molecule of 1,4—dioxan. Hassel O., Hvoslef J.), Acta chem. scand., 1956, **10**, № 1, 138—139 (англ.)

Соединение образует желтые моноклинные кристаллы с т. пл. 103°. Параметры решетки: *a* 14,62, *b* 8,00, *c* 4,56А; β 95,2°, $Z = 2$ ($C_4H_8O_2 \cdot 2ClJ$). ф. гр. *C2/m*. Приблизительные координаты атомов J находились методом проб. Координаты легких атомов определялись с помощью рядов Фурье. Проводилось одно уточнение координат атомов. Молекула диоксана имеет форму «кресла» и каждый атом O связан с атомом J. Угол O—J—Cl∼180°. Межатомное расстояние O—J равно 2,6 А, J—Cl 2,3А. Наименьшее расстояние Cl—Cl 3,38А, что отвечает ван-дер-ваальсовскому взаимодействию между атомами Cl. В. П.

77384. Структура продукта присоединения, содержащего две молекулы брома и одну молекулу гексаметилентетрамина. Эйа, Хассель (Structure of an addition compound containing two bromine molecules and one molecule of hexamethylene tetramine. Eia Cunnar, Hassel O.), Acta chem. scand., 1956, **10**, №1, 139—141 (англ.)

Желтые моноклинные кристаллы $C_6H_{12}N_4 \cdot 2Br_2$ принадлежат к моноклинной сингонии с параметрами: *a* 6,05, *b* 14,90, *c* 13,88 А, β 91,4°, $Z = 4$ ($C_6H_{12}N_4 \cdot 2Br_2$) амина, ф. гр. $P2_1/c$. С помощью метода проб и функций Паттерсона получены приблизительные координаты атомов Br, которые затем использовались для двумерного синтеза Фурье. Каждая из двух молекул Br_2, образующих комплекс с молекулой $C_6H_{12}N_4$, связана лишь с одним третичным атомом N. Группа N—Br—Br линейная и образует с C—N связями углы, близкие к 109,5° (тетраэдрич. связи у N). Расстояние N—Br равно 2,3 А, Br—Br 2,4 А. Это указывает на сильное взаимодействие между атомами N и Br, а также на значительное ослабление связи Br—Br. Авторы предполагают, что может даже происходить диссоциация связи Br—Br. В. П.

77385. N-хлорсукцинимид. Браун (N-chloro-succinimide. Brown R. N.), Acta crystallogr., 1956, **9**, № 2, 193 (англ.)

Проведен рентгеноструктурный анализ изоморфных Cl- (**I**) и Br- (**II**) N-производных сукцинимида. Параметры решеток: **I** *a* 6,41, *b* 7,11, *c* 11,69 А, ρ 1,650; **II** *a* 6,48, *b* 7,25, *c* 11,86 А, ρ 2,098; для **I** и **II** $n = 4$; ф. гр. $P2_12_12_1$. Положение тяжелого атома и примерная ориентировка молекулы найдены из **II** и использованы для изоморфного ему **I**. Координаты уточнены из двумерного синтеза Фурье и разностных синтезов для (0 *kl*) и (*h* 0 *l*). Приведены лишь предварительные результаты. Молекула расположена почти параллельно плоскости ($\bar{3}73$). Водородные связи отсутствуют; межмолекулярное расстояние Cl — O 2,9А; вследствие сближения этих атомов молекулы соединены в зигзагообразные цепочки, параллельные направлению [100], на двух различных уровнях над плоскостью (010). Молекула почти плоская, максим. отклонение тяжелых атомов от плоскости ∼0,2 А. Г. Г.

77386. Кристаллографическое изучение системы дифенилсульфоксид — дифенилсульфон. Эйбрахамс, Силвертон (A crystallographic study of the diphenyl sulphoxide-diphenyl sulphone system. Abrahams S. C., Silverton J. V.), Acta crystallogr., 1956, **9**, № 3, 281—282 (англ.)

Рентгенографически исследовалась методами порошка и монокристалла система дифенилсульфоксид (**I**) — дифенилсульфон (**II**). **I** растворяется в **II** до 92% **I** с сохранением структуры **II**. При конц-ии **I** > 92% происходит превращение в структуру **I**. В. П.

77387. О сверхструктуре упорядоченного сплава Cu_3Pd. I. Электронографическое исследование. Ватанабе, Огава (On the superstructure of the ordered alloy Cu_3Pd. I. Electron diffraction study. Watanabe Denjiro, Ogawa Shiro), J. Phys. Soc. Japan, 1956, **11**, № 3, 226—239 (англ.)

Предварительное сообщение см. РЖХим, 1956, 38758. В. Х.

77388. Метод электронной микродиффракции. Суито, Уэда (電子顯微廻折法．水渡英二,植田夏), 化學の領域, Кагаку-но рёики, J. Japan Chem., 1954, **8**, № 3, 11—20 (япон.)

Популярный обзор. Библ. 17 назв. Э. Г.

77389. Решение уравнения Шредингера для периодических решеток с применением к металлическому литию. Кон, Ростокер (Solution of the Schrödinger equation in periodic lattices with an application to metallic

lithium. Kohn W., Rostoker N.), Phys. Rev., 1954, **94**, № 5, 1111—1120 (англ.)

Вариационный метод последовательных приближений применяется для построения блоховских волновых функций для электрона в периодич. поле. Используется метод ячеек. Схема расчета значительно упрощается, когда потенциал V обладает центральной симметрией внутри сфер, вписанных в атомные полиэдры: $V = V(r)$ при $r < r_i$, а в промежутках между указанными сферами потенциал постоянен: $V = V_0$. На поверхности полиэдра волновая функция ψ и ее нормальная производная подчинены условию трансляционной симметрии. Функция ψ выражается через функцию Грина $\psi(r) = \int g(r, r') V(r') \psi(r') d\tau'$ $(-\nabla^2 - E) g(r, r') = -\delta(r - r')$. Это эквивалентно вариационному принципу $\delta\Lambda = 0$, $\Lambda = \int \psi^*(r) V(r) \psi(r) d\tau - \iint \psi^*(r) V(r) g(r, r') \times V(r') \psi(r') d\tau d\tau'$. Так как путем сдвига начала отсчета энергии можно положить $V_0 = 0$, то функционал Λ определяется поведением функции ψ только внутри сфер $r < r_i$. Пробные функции ψ строятся в виде конечных сумм по сферич. функциям $\psi = \Sigma_{lm} C_{lm} R_l(r) Y_{lm}(\theta, \varphi)$. Требование $\delta\Lambda = 0$ приводит тогда к вековому ур-нию. Элементы вековой матрицы полностью определяются значениями логарифмич. производных функций R_l на поверхности сферы $r = r_i$ и значениями структурных констант $A_{lm, l'm'}$, характеризующих тип решетки (последние входят в выражение функции Грина). Наиболее трудоемким является вычисление констант A; однако это нужно делать только один раз для каждого типа решетки. Значения производных функций R_e можно найти или численным интегрированием или же непосредственно из атомных спектров. Метод примененен для расчета энергии в некоторых точках симметрии зоны Бриллюэна для 2s-зоны металлич. Li. Использован центрально-симметрический потенциал Зейца (Seitz F., Phys. Rev., 1935, **47**, 400). Результаты вариационных расчетов быстро сходятся при увеличении числа параметров (числа членов в суммах вида $\Sigma_{lm} C_{lm} R_e(r) Y_{lm} \times (\theta, \varphi)$). Т. Р.

77390. Зоны электронной энергии в кристаллах. Уэйнрайт, Парзен (Electronic energy bands in crystals. Wainwright Thomas, Parzen George), Phys. Rev., 1953, **92**, № 5, 1129—1134 (англ.)

В предыдущей статье (РЖФиз. 1954, 2607) был предложен вариационный принцип для определения уровней энергии электрона в кристалле, основанный на использовании функций Ванье вместо обычных функций Блоха. В настоящей работе указанный вариационный принцип применен к двум задачам: к движению электрона в одномерном косинусоидальном потенциальном поле и к валентным электронам в кристалле Li. Отличительной особенностью применяемого метода является то, что для нахождения зависимости энергии электрона от волнового вектора требуется минимизировать только один интеграл $I_0 = \int dx\, U^* HU$. Искомая функция Ванье U удовлетворяет условиям нормировки $\int dx\, U^* U = 1$ и ортогональности $\int dx\, U^* D^n U = 0$, D — оператор смещения на одну ячейку в кристалле. Энергия электрона с волновым вектором k дается тогда ф-лой $E(k) = \int dx \psi_k^* H \psi_k / \int dx \psi_k^* \psi_k$, где $\psi_k(x) = N^{-1/2} \Sigma_n \exp(ikx_n) U(x - x_n)$. Для случая одномерного косинусоидального потенциала приближенная функция Ванье $U(x)$ найдена (в импульсном представлении) в виде функции, содержащей два варьируемых параметра. Вычисленная функция Ванье $U(x)$ и функция $E(k)$ сопоставлены с результатами точных расчетов (Slater J. C., Phys. Rev., 1952, **87**, 807). При рассмотрении валентных электронов в кристалле Li использован потенциал Зейца (Seitz F. Phys Rev., 1935, **47**, 400). Приближенная функция Ванье (в импульсном представлении) построена, исходя из 4-параметрич. пробной функции. Вычисленное авторами положение нижнего края валентной зоны и ширина ее заполненной части отличаются на 0,07—0,08 ридберга от результатов, получаемых по методу Вигнера — Зейтца. На разобранных в работе примерах не выступают преимущества предложенного авторами метода перед методом ортогонализованных плоских волн (Herring C., Phys. Rev., 1940, **57**, 1169). По мнению авторов, эти преимущества проявились бы в случае вариационных расчетов с большим числом параметрсв. Т. Р.

77391. Точное определение плотности крупных монокристаллов гидростатическим взвешиванием. Смакула, Силс (Precision density determination of large single crystals by hydrostatic weighing. Smakula A., Sils V.), Phys. Rev., 1955, **99**, № 6, 1744—1746 (англ.)

Методом гидростатич. взвешивания определены плотности d (*г/см*^{3}) больших монокристаллов Si, SiO_2, CaF_2, CsJ, Ge, TlCl, TlBr и поликристаллич. Al. Иммерсионной жидкостью служил $C_2H_4Br_2$, т-ра опыта 25 $\pm$ 0,01°. d равны соответственно: 2,32902, 2,64845, 3,17934, 4,52593, 5,32674, 7,01829, 7,45292 и 2,69801. С. Б.

77392. Аморфизм алмаза, вызванный радиацией. Леви, Каммерер (Radiation-induced amorphism in diamond. Levy Paul W., Kammerer Otto F.), Phys. Rev., 1955, **100**, № 6, 1787—1788 (англ.)

Порошок алмаза (270 меш) отжигали при 500° для снятия деформаций и облучали в реакторе интегральной дозой $2{,}4 \cdot 10^{21}$ nvt тепловых нейтронов и $\sim 3{,}8 \cdot 10^{20}$ nvt быстрых нейтронов. На рентгенограммах облученного алмаза отсутствуют линии кристаллич. алмаза и их диффузный характер отвечает аморфному в-ву. Грубо оценено, что расширение решетки в результате облучения равно 2,4%. Сделан вывод, что при указанных дозах нейтронов радиационные нарушения решетки весьма значительны и поэтому возможен переход в аморфное в-во. А. Х.

77393. Рассеяние под малым углом и структура поверхности. Ли Инь-юань, Смолюховский (Small-angle scattering and surface structure. Li Yin-Yuan, Smoluchowski R.), J. Appl. Phys., 1955, **26**, № 1, 128—129 (англ.)

Математически проанализирован случай рассеяния рентгеновских лучей или тепловых нейтронов под малыми углами. Сделан вывод о возможности определения с помощью этого метода среднего размера поверхностных нарушений (дефектов поверхности) и изучения процесса образования зародышей на поверхности. Указана возможность ошибок в оценке внутренних дефектов решетки, по данным рассеяния под малыми углами, особенно когда интенсивность рассеяния мала, так как в этом случае составляющая рассеяния от поверхности значительна. В. Г.

77394. Выделение энергии при отжиге деформированных металлов. Клэрбро, Харгривс, Уэст (The release of energy during annealing of deformed metals. Clarebrough L. M., Hargreaves M. E., West G. W.), Proc. Roy. Soc., 1955, **A232**, № 1189, 252—270 (англ.)

Метод, описанный ранее (Clarebrough L. M. и др., Proc. Roy. Soc., 1952, **A215**, 507) для измерения энергии U, накопленной в деформированных металлах, применен к Cu (99,96—99,98% Cu) (**I**), Cu-As (99,55% Cu; 0,35% As и 0,05% P) (**II**) и Ni 99,6% (**III**). Деформация производилась кручением, растяжением и сжатием, а скорости нагрева составляли 2,4 и 6 град/мин. В образцах **I** U освобождается в одну стадию, соответствующую перекристаллизации (ПК) Cu, причем эта U является линейной функцией деформации. Твердость и проводимость σ меди

XUM

уменьшаются, а макроскопич. плотность (МП) увеличивается в интервале т-р, соответствующих ПК. В образцах **II** U освобождается в 2 стадии, причем вторая соответствует ПК. U, связанная с ПК, является линейной функцией деформации металла. Твердость **II** уменьшается, а МП увеличивается в процессе ПК, σ возрастает до максимума на 1-й стадии, а затем снова уменьшается, когда происходит ПК. В образцах **III** U освобождается в 3 стадии и 3-я стадия соответствует ПК. U связанная со 2-й и 3-й стадиями, является линейной функцией деформации, а U, выделяется на 1-й стадии и почти постоянна при всех деформациях. Твердость **III** быстро уменьшается в интервале т-р, соответствующих ПК. По мнению авторов, для всех в-в освобождение U, связанное с ПК, является следствием исчезновения дислокаций, вызванных деформацией. В образце **II** 1-я стадия освобождения U связана, по-видимому, с перегруппировкой и аннигиляцией дислокаций. Разница в поведении **I** и **II** является следствием «блокирования» дислокаций атомами As. В образце **III** исчезновение вакансий, созданных деформацией, обусловливает освобождение энергии на 1-й стадии. Ю. Т.

77395. Упругие постоянные антимонида индия. Де-Во, Пиццарелло (Elastic constants of indium antimonide. DeVaux L. H., Pizzarello F.A.), Phys. Rev., 1956, **102**, № 1, 85 (англ.)

Акустическим методом измерены упругие постоянные InSb при комнатной т-ре: $C_{11} = (6{,}6 \pm 0{,}3) \cdot 10^{11}$, $C_{12} = (3{,}8 \pm 0{,}2) \cdot 10^{11}$ и $C_{44} = (3{,}0 \pm 0{,}1) \cdot 10^{11}$ *дн/см²*. А. Х.

77396. Теплопроводность Ge при температурах, близких к комнатной. Такэно (常温附近に於ける Сте の熱傳導率. 武野正三), 物性論研究, Буссэйрон кэнкю, 1956, №92, 53—63 (япон.; рез. англ.)

Вычислена решеточная теплопроводность $\varkappa_L$ Ge при т-рах, близких к комнатной. $\varkappa_L$ убывает с т-рой приблизительно по линейному закону. Вычислена также электронная теплопроводность. Полученые результаты хорошо согласуются с эксперим. данными. Ш. К.

77397. К теории устойчивости и механических свойств ионных кристаллов типа NaCl. Жданов В. А., Кудрявцева Н. В., Привалова Г. К., Тр. Сибирск. физ.-техн. ин-та при Томском ун-те, 1955, вып. 34, 236—254

Исследованы условия устойчивости и механич. свойства ионных решеток типа NaCl при абс. нуле. Вычисления основаны на приближенном четырехпараметрич. выражении для эффективной энергии взаимодействия ионов $\varphi_{ik} = e_i e_k / r_{ik} + b_{ik} / r_{ik}^n$, где r_{ik} — расстояние между ионами, b_{ik} и n — параметры. Решетки типа NaCl устойчивы, а следовательно, реализуются в очень широком интервале изменения параметров взаимодействия. С этим, по-видимому, связана большая распространенность их в природе. Область устойчивости очень быстро увеличивается с увеличением параметра n. Ш. К.

77398. О простом методе наблюдения фазового перехода в монокристаллах кварца. Зубов В. Г., Кристаллография, 1956, **1**, № 2, 243—245

Разработан простой мето . наблюдения процесса фазового перехода в крупных кристаллах кварца, основанный на наблюдении интенсивного и регулярного отражения света на границах α- и β-фаз и перераспределении света в областях, прилегающих к этим границам. Дана схема рабочей установки. Опыты показали, что места возникновения новой фазы определяются особенностями температурного поля печи. Время полного завершения фазового перехода определяется скоростью подачи тепла к образцу. При медленном проведении фазового перехода образец сохраняет монокристаллич. строение, при быстрых переходах образцы иногда двойникуются. Если $\alpha \to \beta$-переход не сопровождается двойникованием, то $\beta \to \alpha$-переход строго повторяет все стадии первого перехода в обратном порядке. М. К.

77399. Инфракрасные спектры некоторых модификаций трехокисей мышьяка и сурьмы. Борген, Крог-Му (The infrared spectra of some modifications of arsenic trioxide and antimony trioxide. Borgen O., Krogh-Moe J.), Acta Chem. Scand., 1956, **10**, № 2, 265—267 (англ.)

Исследованы ИК-спектры поглощения (в области ~2—14,5 μ) куб., моноклинной и стеклообразной модификаций As_2O_3 (**I**) и куб., ромбич. и стеклообразной Sb_2O_3 (**II**). Образцы готовили прессованием смеси 2 или 10 *мг* окисла с 2 *г* KBr под давл. 20 *т* на диски диам. ~2,5 *см*. Повторяющиеся полосы поглощения в области 2—6,5 μ обусловлены водой и примесями. Наблюдается большое сходство спектров куб. **I** и **II** при некотором смещении полос для **II** в сторону длинных волн. Основная полоса моноклинной **I** лежит при меньшей длине волны, чем для куб. **I**. Соответствующая полоса для ромбич. **II** смещена в сторону длинных волн. Это указывает на различие между структурами модификаций с пониженной симметрией. Для стеклообразных **I** и **II** основная полоса лежит при тех же λ, что и для куб. **I** и **II**, но она менее интенсивна и более широка. Состаренные стеклообразные **I** и **II** имеют дополнительную полосу в том же положении, что и куб. **I** и **II**: это указывает на частичную кристаллизацию. Сравнение всех спектров указывает на большую близость стеклообразных модификаций к куб. форме, а не к формам с низкой симметрией. А. Х.

77400. Спектр комбинационного рассеяния кристаллов α- и β-резорцина. Пено, Матьё (Spectre raman des cristaux de resorcine α et β. Penot Denise, Mathieu Jean-Paul), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1955, **52**, № 11-12, 829—833 (франц.)

Исследованы кристаллы, вырезанные в виде прямоугольных параллелепипедов с гранями OX, OY, OZ, параллельными граням элементарной ячейки. Спектры возбуждались Hg-линиями λ 4047 и 4358 А и фотографировались с помощью спектрографа с относительным отверстием 1 : 5. Спектр α-формы насчитывает 41 линию внутренних колебаний и 17 линий внешних колебаний. Менее полный спектр получен для β-формы из-за меньшей фотохим. устойчивости, не позволяющей применение больших выдержек. Отмечается зависимость частот двух линий внутренних колебаний спектра от ориентировки кристалла (α-модификация), аналогичная наблюдаемой для других пьезоэлектрич. кристаллов. Колебания в группах OH обсуждаются с точки зрения образования водородной связи. Проведен теоретич. анализ колебаний в низкочастотной области спектра. Показано, что переход $\alpha \to \beta$ сопровождается понижением частот колебаний около главных осей эллипсоида инерции. Опытные данные, по-видимому, подтверждают этот вывод. Я. Б.

77401. Радиочастотное вибрационное поглощение пьезоэлектрических кристаллов. Дюшен, Монфис (Radio-frequency vibrational absorption in piezoelectric crystals. Duchesne Jules, Monfils André), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 4, 762 (англ.)

Использован метод, аналогичный применяемому в ядерной квадрупольной спектроскопии, с тем отличием, что образец помещали в конденсатор колебательного контура. Это позволило наблюдать дискретное акустич. поглощение пьезоэлектрич. кристаллов антибиотиков *l*- и *рац*-хлорамфеникола (**I** и **II**) и окситетрациклина (**III**) в интервале частот 15—50 *Мгц*. Результаты относятся к **I**, для **II** и **III** они аналогичны. Спектр состоит из большого числа линий шириной 2—20 *кгц* для т-р 77—300° К. Из эффекта насыщения линий найдено, что время релаксации каждой из них при 263° К равно ~1 сек. Линии обратимо смещаются с т-рой по ф-ле $\Delta\nu / \Delta T = -\Delta(T)_\nu$, где $\Delta(T)_\nu$ для **I** при 300° К равно

10^{-4} град$^{-1}$. Коэфф. $\Delta(T)_v$ весьма чувствителен к структурным изменениям, возрастая в 2 раза при переходе от **I** к **II** (при 220° K). Показано, что $\Delta(T)_v/\alpha = \gamma$, где α — объемный коэфф. термич. расширения, а γ — постоянная Грюнейзена. Принимая для **I** при 300° K $\alpha = 10^{-4}$ град$^{-1}$, получают $\gamma = 1$ в согласии с термодинамич. измерениями ($\gamma = 1-3$). Это показывает, что спектр обусловлен колебаниями решетки. Отмечено значение метода для исследования сложных в-в и различий между ними. А. Х.

77402. **Спектрофотометрическое исследование прозрачных тонких пленок при косом падении. Буске** (Étude spectrophotométrique de lames minces transparentes en incidence oblique. Bousquet Paul), C. r. Acad. sci., 1955, **241**, № 5, 478—480 (франц.)

Исследовано отражение света от тонких пленок криолита и CaF_2 при углах падения i от 0° до 70°. Для каждого из этих углов строился график зависимости коэфф. отражения $R_\perp$ и $R_\parallel$ пленки от длины волны λ. Спектрофотометрич. анализ показал, что максимумы и минимумы коэфф. отражения $R_\perp$ и $R_\parallel$ расположены при различных $\lambda : \lambda_\perp$ и $\lambda_\parallel$ (для CaF_2), практически совпадая при малых углах падения по мере увеличения i от 0° до 45°, смещаются в сторону более коротких λ. Выше 45° $\lambda_\perp$ и $\lambda_\parallel$ начинают расходиться за счет более быстрого смещения $\lambda_\parallel$ в указанную сторону; одновременно с этим минимум $R_\parallel$ приближается со стороны длинных волн к $\lambda_\perp$, не совпадая с ним, но следуя в интервале от 55° до 70° на почти неизменном расстоянии 250—300 A. По аналогии с аномалиями отражения от криолита вблизи угла Брюстера эти результаты объяснены наличием переходного поверхностного слоя на границе раздела пленка — воздух, а также, возможно, и на границе пленка — подложка. С. Ф.

77403. **Определение оптических постоянных германия. Синельников К. Д., Шкляревский И. Н., Скоробогатов Б. С.**, Уч. зап. Харьковск. ун-та, 1955, **64**, 135—140

Показатель преломления μ тонких Ge-пленок измеряли методом Ge-клина, нанесенного в вакууме на стекло или Ag. Среднее значение $\bar{\mu}$ в данной области толщин клина находили из ур-ния $\bar{\mu} = \lambda / 4 (t_{(k \text{ мин.})} - t_{(k \text{ макс.})})$, где $t_{(k \text{ мин.})}$ и $t_{(k \text{ макс.})}$ — толщины Ge-клина в местах k-го интерференционного минимума и максимума для данной λ. Для λ 590 $m\mu$ μ не зависит от t вплоть до t порядка $4 \cdot 10^{-6}$ *см* и равен 3,6. Это показывает, что структура пленок не меняется с толщиной. Для λ 690 и 550 $m\mu$ μ равен 4,1 и 3,4. μ и коэфф. поглощения $\mu\chi$ толстых непрозрачных в видимой области Ge-пленок определяли из измерений коэфф. отражения (Avery D. G., Proc. Phys. Soc., 1952, **B65**, 425). Для λ 650, 600 и 550 $m\mu$ и μ равен 3,7; 3,5 и 3,4, а $\mu\chi$ 1,8; 2,1 и 2,3. В области 400—1100 $m\mu$ $\mu\chi$ определяли из измерений коэфф. пропускания (РЖХим, 1956, 67732); результаты хорошо согласуются с данными, полученными описанными выше методами, и с данными других авторов. Для λ 300 и 500 $m\mu$ $\mu\chi$ не зависит от т-ры в интервале 20—250°, для λ 700—1100 $m\mu$ $\mu\chi$ линейно возрастает с т-рой. А. Х.

77404. **Тепловые переходы электронов под действием акустических колебаний кристаллической решетки. Коварский В. А.**, Уч. зап. Кишиневск. ун-та, 1955, **17**, 185—195

Вычислена вероятность теплового (безызлучательного) перехода связанного электрона при взаимодействии с оптич. и акустич. колебаниями решетки ионного кристалла и показано, что в интервале т-р 60—120° K взаимодействие с акустич. колебаниями, выделяемыми как замкнутая подсистема, является основной причиной тепловых переходов. Вычислено, что поперечное сечение захвата быстрого (зонного) электрона F-центром равно $\sim 10^{-15}$ *см*^{2} при 300° K, что совпадает с эксперим. значением. А. Х.

77405. **Зависимость прозрачности сегнетоэлектрических монокристаллов титаната бария от температуры. Хориэ, Кавабэ, Татики, Савада** (Thermal transition of transparency in ferroelectric single crystal of barium titanate. Horie Tadao, Kawabe Kazuo, Tachiki Masashi, Sawada Shozo), J. Phys. Soc. Japan, 1955, **10**, № 7, 541—549 (англ.)

Изучена зависимость прозрачности сегнетоэлектрич. монокристаллов $BaTiO_3$ от т-ры для естественного и поляризованного света. Обнаружено, что при т-ре $<-80°$ кристаллы, даже при толщине 20μ, перестают быть прозрачными. Автор назвал это явление «тепловым переходом прозрачности». Эксперим. результаты обсуждены, исходя из данных теорий сегнетоэлектрич. доменов и кристаллооптики. Г. К.

77406. **Пьезооптические и электрооптические свойства цинковой обманки. Пуле** (Propriétés piézo-optiques et électro-optiques de la blende. Poulet Henri), J. phys. et radium, 1955, **16**, № 3, 237—238 (франц.)

Автор отмечает несоответствие полученных им результатов (РЖХим, 1956, 50015) с результатами Шрамма (Schramm Ch., Ann. Phys., 1936, **25**, 309) и указывает возможные причины этого несоответствия. В. Г.

77407. **О рефракциях полиморфных модификаций. Бацанов С. С.**, Вестн. Моск. ун-та, 1956, № 3, 131—136

Сравниваются молярные рефракции R и объемы V полиморфных модификаций окислов, сульфидов, простых и комплексных солей. V полиморфных модификаций окислов, различаются на 7—32%, R на 2,7—11,5%, причем изменение R при переходе от одной модификации к другой прямо пропорционально изменению V. R полиморфных модификаций простых солей колеблются в пределах 1—3,5%, комплексных — 0—2%. При повышении координационного числа R уменьшаются в среднем на 1 *см*^{3} в окислах Al и Ge и на 0,4 *см*^{3} в солях Cs. Объяснение эффекту дано с точки зрения теории поляризации. С. Б.

77408. **Связь между температурами плавления и показателями преломления ионных кристаллов. Бацанов С. С.**, Кристаллография, 1956, **1**, № 1, 140—142

На основании литературных данных показано, что показатели преломления n в рядах галогенидов щел. металлов с общим катионом линейно уменьшаются с ростом т-ры плавления, т. е. в направлении J—Br—Cl—F. Закономерность объясняется аддитивным характером обоих свойств и их общей зависимостью от ионных радиусов. А. Х.

77409. **Инфракрасные спектры и полиморфизм глицеридов. Чапман** (Infra-red spectra and the polymorphism of glycerides. Chapman D.), Nature, 1955, **176**, № 4474, 216—217 (англ.)

ИК-спектры поглощения полиморфных форм 1-моностеарина (α, суб-α, β и β') отчетливо изменяются при переходе одной кристаллич. модификации в другую и могут служить для определения структуры в-ва. При охлаждении α-форма обратимо переходит в суб-α (47°) и максимум при 720 *см*$^{-1}$ расщепляется на два. Это расщепление сопоставляется с данными по ИК-спектрам *н*-парафинов и полиэтилена и объясняется спариванием двух молекул в одной ячейке. Суб-α-форма устойчива при 20°. β- и β'-формы получены соответственно путем медленной и быстрой кристаллизации из легкой нефти. Различие структур β- и β'-форм подтверждалось при помощи рентгеноструктурного анализа и по т-рам плавления. Приведены ИК-спектры полиморфных модификаций 1-моностеарина (жидкого, α-, суб-α, β'- и β-форм). Е. П.

77410. **Влияние переменных электрических полей на свечение фосфоров. Стейнбергер, Лоу,**

XUM

Александер (Influence of alternating electric fields on the light emission of some phosphors. Steinberger I. T., Low W., Alexander E.), Phys. Rev., 1955, **99**, № 4, 1217—1222 (англ.)

Исследовано влияние переменного электрич. поля на свечение при возбуждении УФ-лучами и послесвечение фосфоров на основе ZnS и ZnS—CdS, активированных Cu или Ag. При наложении поля наблюдается кратковременное увеличение яркости с последующим стационарным уменьшением яркости вследствие гашения. Интенсивности вспышки и гашения различны для разных фосфоров. В области перехода от вспышки к гашению наблюдаются две волны яркости на период; в области стационарного свечения — одна или две волны в зависимости от напряжения. Эти волны отличаются одна от другой по амплитуде, форме и зависимости их амплитуд и светосумм от напряжения. Волны, отвечающие положительному знаку освещенного электрода, ведут себя одинаково для всех фосфоров. Вторые волны ведут себя по-разному и, по-видимому, связаны с наличием активатора. Возможно, что вторые волны соответствуют вторичным максимумам электролюминесценции. Б. Г.

77411. Электрические свойства электролюминесцирующих фосфоров. Инс, Отли (The electrical properties of electroluminescent phosphors. Ince A. N., Oatley C. W.), Philos. Mag., 1955, **46**, № 381, 1081—1103 (англ.)

Измерены диэлектрич. свойства ряда электролюминесцирующих фосфоров в виде порошков или поликристаллич. кусков. Дисперсия диэлектрич. проницаемости и потерь наблюдается как в темноте, так и при освещении УФ-лучами. В последнем случае она аналогична наблюдаемой в обычных неэлектролюминесцирующих фосфорах, хотя время релаксации на порядок больше. Темновая дисперсия характерна для электролюминофоров, появляется при низких частотах и исследована подробно при различных напряжениях и т-ре. Для объяснения наблюдаемых явлений предполагается образование выпрямляющих электронных барьеров в образце и движение междуузельных ионов в области барьера. Эта модель приводит к полуколич. согласию с опытом. Высота барьера равна $\sim 0{,}5$ *эв*, конц-ия подвижных междуузельных ионов $\geqslant 3 \cdot 10^{10}\ S^2/см^3$, где S — число соединенных последовательно пар барьеров в поликристаллич. образце, коэфф. диффузии этих ионов $\sim 10^{-7}\ см^2/сек$, ширина барьера $10^{-2}/Scм$. При этой ширине электрич. поле в пределах барьера достигает достаточно больших значений, чтобы могла появиться, электролюминесценция. Б. Г.

77412. Структурно-чувствительное окрашивание кристаллов NaCl рентгеновскими лучами. Гордон, Новик (Structure sensitivity of the X-ray coloration of NaCl crystals. Gordon R. B., Nowick A. S.), Phys. Rev., 1956, **101**, № 3, 977—983 (англ.)

Измерена скорость роста *F*-полосы при рентгенизации монокристаллов NaCl при 20°. Окрашивание протекает в две стадии. Первая, быстрая стадия идет во всем объеме кристалла (толщиной до 0,56 *см*) и быстро достигает насыщения ($\sim 10^{17}$ *F*-центров в 1 *см*^{3}). Вторая, медленная стадия протекает в поверхностном слое толщиной $\sim 0{,}02$ *см*. Конц-ия *F*-центров в этом слое линейно возрастает с дозой, достигая $> 10^{18}\ см^{-3}$. В этом же слое возрастает твердость и падает плотность кристалла. Быстрая стадия приписана образованию *F*-центров из вакансий, уже присутствовавших в необлученном кристалле, а медленная стадия — образованию *F*-центров из вакансий, образовавшихся на дислокациях под действием излучения. Деформация сжатием ($\sim$4—8%) слегка повышает скорость быстрой стадии, последующее выдерживание при 20° снова уменьшает ее. Отжиг при 700° увеличивает скорость окрашивания еще сильнее, чем деформация. Деформация отожженных кристаллов не изменяет скорости окрашивания, хотя, согласно Зейцу (Seitz F., Phys. Rev., 1950, **80**, 239), при деформации на дислокациях генерируются новые вакансии. Результаты объясняются, на основе взглядов Шулмана (РЖХим, 1955, 166) тем, что скорость окрашивания определяется не структурными дефектами, а в основном степенью агрегации двух- и многовалентных примесей. Отжиг и деформация переводят примеси в р-р, возврат при 20° ведет к осаждению примесей на дислокациях. Выводы подтверждаются параллельным возрастанием ионной проводимости и скорости окрашивания при отжиге. А. Х.

77413. Сернистый кадмий, активированный серебром. Лам (Cadmium sulfide with silver activator. Lambe John), Phys. Rev., 1955, **100**, № 6, 1586—1588 (англ.)

Одновременно измерены фотопроводимость $\sigma_ф$ и интенсивность свечения *I* кристаллов CdS-Ag, предварительно возбужденных УФ-лучами при 77° К. *I* быстро падает до нуля, а $\sigma_ф$ спадает медленно. Если в этом состоянии облучить кристалл ИК-лучами λ 1μ, то происходит вспышка оранжевого свечения и очень незначительное начальное увеличение $\sigma_ф$ с последующим гашением его. Это показывает, что излучение λ 1μ создает свободные дырки, и подтверждает предложенную ранее модель для CdS-Ag (РЖХим, 1956, 21805), согласно которой Ag образует активаторный уровень на 0,4 *эв* ниже зоны проводимости и свечение происходит, когда электрон на этом уровне рекомбинирует со свободной дыркой. Установлено, что носителями заряда в кристаллах CdS-Ag при облучении λ 4400 A и 3μ являются электроны. При освещении λ 3μ $\sigma_ф$ кристаллов CdS-Ag увеличивается за счет возбуждения электронов с уровня активатора в зону проводимости, а люминесценция при этом тушится, что хорошо согласуется с предложенной моделью. А. Х.

77414. Люминесценция и люминесцентные устройства. Джонсон (Luminescence and luminescent devices. Johnson P. D.), Proc. Nat. Electronics Conf. 11. Chicago 1955. Chicago 1956, 152—161 (англ.)

Обзор по фото- и электролюминесценции. Библ. 35 назв. А. Х.

77415. Центры свечения в фосфорах ZnS-(Cu,Cl). Боуэрс, Меламед (Luminescent centers in ZnS : Cu : Cl phosphors. Bowers R., Melamed N. T.), Phys. Rev., 1955, **99**, № 6, 1781—1787 (англ.)

Измерены магнитная восприимчивость χ и спектры излучения ZnS-Cu, ZnS-(Cu, Cl) и ZnS-Cl. Измерения χ в интервале 300 — 1,5°К позволяли обнаружить парамагнетизм, вызванный 0,0001 мол.% Cu^{2+} в ZnS. Исследованы образцы ZnS, ZnS-Cl(**I**), ZnS(0,009% Cu, Cl)(**II**), ZnS-(0,06% Cu, Cl)(**III**), ZnS-(0,1% Cu, Cl)(**IV**) и ZnS-(0,1% Cu) (**V**). Ни один из них не парамагнитен, что доказывает отсутствие Cu^{2+}, $Cu^{\circ}Cu^{+}$ и Cu° в фосфорах **II**—**V**. Из этих данных в совокупности с данными по спектрам излучения следует, что в этих фосфорах имеются только три полосы: синяя полоса в **III**, отвечающая не Cu° Cu^{+}-центрам, а тем же центрам, что и в **I**; зеленая полоса, одна и та же в **II** и **IV**, и красная полоса в **V**. Синяя полоса приписана Zn^{2+}-вакансии в ZnS, получающейся при внедрении Cl^-. Гипотеза Крёгера (РЖХим, 1955, 1744), что эта вакансия связана с ионом S^-, ошибочна, так как S^--ион был бы парамагнитен. Зеленая полоса приписана иону Cu^{2+}, замещающему Zn^{2+}, так как для получения этой полосы необходимо одновременно вводить 1-валентный отрицательный ион или 3-валентный положительный ион. Красная полоса может быть связана либо с ионом Cu^+, замещающим Zn^{2+} (заряд компенсируется S^{2-}-вакансией), либо с Cu^+ в междуузлии (заряд компенсируется Zn^{2+}-вакансией), что более вероятно, так как красная полоса всегда сосуществует в ZnS-Cu с синей полосой. Близкие результаты получены при рассмотрении полупроводниковой модели в зонном приближении, исходя из донорно-акцепторных свойств атомов основания и примесей. А. Х.

77416. Современные применения люминесцентных материалов. Мак-Киг (Modern applications of luminescent materials. McKeag A. H.), Industr. Chemist, 1956, **32**, № 374, 105—110 (англ.)

Обзор. Библ. 5 назв. А. Х.

77417. О фотохимическом превращении *F*-центров в нагретых кристаллах хлорида калия. Шаталов А. А. (Про фотохімічне перетворення F-центрів в нагрітих кристалах хлористого калію. Шаталов А. А.), Наук. зап. Київськ, ун-та, 1955, **13**, № 7, 111—121 (укр. рез. русс.)

См. РЖХим, 1956, 74232

77418. Полоса поглощения при 2420 А плавленого кварца: примесь германия и недостаток кислорода. Гарино-Канина (La bande d'absorption â 2420 A de la silice vitreuse: impureté germanium et perte d'oxygène. Garino-Canina Vittorio), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 16, 1982—1984 (франц.)

Продолжены исследования (РЖХим, 1955, 42374; 1956, 12219) полосы поглощения при 2420 А, которая всегда присутствует в плавленом кварце, полученном в восстановительных, но не в окислительных условиях, и обусловливает люминесценцию. Она отсутствует в кристаллич. кварце. В электрич. поле при $\sim$1000° центры окраски перемещаются к катоду и полоса 2420 А исчезает, а после нагревания при $\geqslant$1400° в восстановительной атмосфере она снова появляется. При добавлении к плавленому кварцу $5 \cdot 10^{-4}$—$5 \cdot 10^{-3}$ вес.% Ge в виде GeO_2 полоса при 2420 А резко усиливается и растет с конц-ией GeO_2. Хим. анализ показывает, что природный и, часто, синтетич. кварц содержат $\sim 10^{-6}$ вес. % Ge. После электролиза полоса 2420 А исчезает, а конц-ия Ge не изменяется. Так как в плавленом кварце имеется стехиометрич. недостаток кислорода (см. цитированные работы), то высказано предположение, что GeO_2 частично восстанавливается и рядом с некоторыми «ионами» Ge^{4+} появляются кислородные вакансии, способные захватить два электрона и служащие центрами поглощения. В электрич. поле движутся кислородные вакансии. А. Х.

77419. Поглощение миллиметровых волн в сверхпроводящем алюминии. Бьонди, Гарфункел, Мак-Каубри (Millimeter wave absorption in superconducting aluminium. Biondi M. A., Garfunkel M. P., McCoubrey A. O.), Phys. Rev., 1956, **101**, № 4, 1427—1429 (англ.)

Исследовано поглощение в сверхпроводящем алюминии ($T_c = 1{,}174°$ K) излучения $h\nu \approx kT_c$, т. е. $\lambda_c = (hc / kT_c) = 12{,}3$ *мм*. Измерения проведены в интервале т-р 0,9—1,2° K калориметрич. методом при 18 длинах волн между 13 и 5,3 *мм* ($0{,}95\ kT_c < h\nu < 2{,}33\ kT_c$). Поглощение R_s в сверхпроводящем состоянии при λ отличается от поглощения R_n в нормальном состоянии, однако, т-ра, при которой $R_s / R_n = 1$, меньше T_c и уменьшается с уменьшением λ. Кривые зависимости R_s / R_n от T имеют ряд максимумов, однако приближенно линейны. Предложены различные способы объяснения эксперим. результатов, исходя из модели сверхпроводника с зазором ΔE в спектре уровней энергии. Структура кривых $R_s / R_n (T)$ может быть связана со структурой уровней энергии в сверхпроводящем состоянии. Т. Б.

77420. Замороженный поток в сверхпроводниках. Пиппард (Trapped flux in superconductors. Pippard A. B.), Philos. Trans. Roy. Soc. London, 1955, **248**, № 941, 97—129 (англ.)

При переходе достаточно больших образцов в сверхпроводящее состояние при уменьшении внешнего магнитного поля (при $T < T_{кр}$), образцы, как правило, обладают остаточным магнитным моментом M. Это обусловлено сохранением в образце слоев нормальной фазы. Исследована зависимость M от т-ры у монокристаллов чистого Sn и сплавов Sn-In с конц-ией In до 3%. $M \approx 0{,}1\%$ у чистого Sn и возрастает с ростом конц-ии In. Для образцов, содержащих $< 2{,}3\%$ In $M \to 0$ при $T \to T_{кр}$. При больших конц-иях In M резко растет, достигая 50% вблизи $T_{кр}$. M довольно прочно связан с ориентацией образца. Результаты объясняются на основе теорий Лондона—Лондона и Гортера—Казимира. Рассмотрен процесс самопроизвольного зародышеобразования сверхпроводящей фазы. Н. Б.

77421. Фосфоресценция ацетатов натрия и калия. Осада (Phosphorescence of sodium- and potassium-acetates. Osada Kikusaburo.), J. Phys. Soc. Japan, 1956, **11**, № 4, 425—429 (англ.)

Ацетаты Na (**I**) и K (**II**) после возбуждения в вакууме λ 254 *мμ* фосфоресцируют зеленым светом в течение нескольких секунд. Спектры излучения состоят из зеленой полосы при 530 *мμ* и синей при 465 *мμ*. Обе полосы затухают по экспоненте $I_t = I_0 \exp(-t/\tau)$, где I_0 — начальная интенсивность свечения. Время жизни τ для **I** больше, чем для **II**, а для зеленой полосы больше, чем для синей. Порядок $\tau \sim 1$ сек. I_0 и τ возрастают с понижением т-ры в интервале от +20 до —50°. Энергия активации E, вычисленная из ур-ния $\tau^{-1} = s \exp \times (-E/kT)$ равна 0,034 *эв*. В интервале давлений p 10^{-2} — 4 *мм* рт. ст. I_0 и τ не зависят от p_{H_2} и линейно уменьшаются с увеличением p влажного и сухого воздуха, причем последний тушит фосфоресценцию значительно сильнее, чем влажный. Колич. оценка показывает, что тушителем являются адсорбированные молекулы O_2. Спектры поглощения р-ров **I** и **II** в H_2O и HAc показывают, что линия λ 254 *мμ* лежит в области собственного поглощения. Очищ. и неочищ. образцы **I** имеют свечение равной интенсивности. Образец, быстро высушенный в вакууме после пребывания на воздухе, имеет значительно более яркое свечение, чем медленно высушенный. Сделан вывод, что фосфоресценция обусловлена дефектами решетки. А. Х.

77422. Степень чистоты полупроводников и их электрические свойства. Абе (半導體の純度とその電氣的性質について. 阿部清), 材料試験, Дзайрё сикэн, J. Japan Soc. Test. Mater., 1956, **5**, № 28, 10—12 (япон.)

77423. Свойства гексагидрата сульфата гуанидина — алюминия и некоторых изоморфных ему соединений. Холден, Мерз, Ремейка, Маттайас (Properties of guanidine aluminum sulfate hexahydrate and some of its isomorphs. Holden A. N., Merz W. J., Remeika J. P., Matthias B. T.) Phys. Rev., 1956, **101**, № 3, 962—966 (англ.)

Исследованы электрич. свойства сегнетоэлектрика $(CN_3H_6)Al(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (**I**) и изоморфных ему соединений, в которых Al^{3+} замещен на Ga^{3+} и Cr^{3+}; $(SO_4)^{2-}$ на $(SeO_4)^{2-}$ и H_2O на D_2O. Кристаллы **I** получают из водн. р-ров в виде гексагональных пластинок, обладающих тригональной симметрией. Пространственная группа C_{3v} (2) — — $P31m$; кол-во молекул на ячейку 3. Кристаллы обладают совершенной спайностью по базису. Свойства **I** в различных пирамидах роста различны. Это подтверждается фигурами травления (приведены фотографии) и характером петель гистерезиса. Петли гистерезиса исследованы на пластинках, перпендикулярных к тройной оси симметрии, в поле 60 *гц*. Пластинки из разных пирамид роста дают петли, по-разному смещенные вдоль горизонтальной оси. Пластинки, вырезанные на границе двух пирамид, обнаруживают двойную петлю гистерезиса. Диэлектрич. проницаемость ε при 20° вдоль оси равна 6, а перпендикулярно оси $\sim$5. ε слабо зависит от т-ры до 100°. Выше 100° кристаллы теряют кристаллизационную воду. Спонтанная поляризация $P_s = 0{,}35 \times$

XUM

$\times 10^{-6}$ *к/см²*, ее зависимость от т-ры почти линейна. При частоте 60 *гц* коэрцитивное поле выше 20° постоянно, но сильно возрастает при —30°. Сопротивление постоянному току при 20°$\sim 10^{12}$ *ом/см*. Исследование времени переполяризации (переброски) и тока переброски в зависимости от приложенного поля указывает на то, что механизм переполяризации такой же, как в $BaTiO_3$. В-ва, изоморфные I, обнаруживают аналогичные свойства. А. В.

77424. Влияние давления на электрические свойства полупроводников. Лонг (Effects of pressure on the electrical properties of semiconductors. Long Donald Phys. Rev., 1956, **101**, № 4, 1256—1263 (англ.)

Исследовано влияние всестороннего сжатия до 1—2000 *ат* на электрич. свойства Ge, InSb, InAs, GaSb, Te и Mg_2Sn. Т-ра, при которой постоянная Холла *R* для *p*-Ge изменяет знак, возрастает при давл. 2000 *ат*, а величина возрастания хорошо согласуется с вычисленной из известного увеличения ширины запрещенной зоны ΔE при переходе от 1 к 2000 *ат*. Сопротивление InSb в поперечном магнитном поле слегка уменьшается с ростом давления в согласии с известным уменьшением подвижности электронов. Измерения проводимости σ и *R* при различных давлениях для InAs и GaSb *n*-типа в области примесной проводимости показывают, что подвижность *u* электронов в InAs уменьшается на $\sim 7\%$ в интервале 1—200 *ат*, а *u* в GaSb не изменяется. Для Te ΔE уменьшается от 0,336 до 0,304 *эв* в интервале 1—2000 *ат*, а *u* электронов и дырок возрастает с давлением. Для Mg_2Sn ΔE возрастает на 0,01 *эв* в интервале 1—2000 *ат*. А. Х.

77425. Релаксация фотопроводимости двуокиси олова. Андриевский А. И., Журавлев В. А., Докл. АН СССР, 1956, **108**, №1, 43—46

77426. Замечания к статье Г. Е. Пикуса и Ю. А. Фирсова. Бонч-Бруевич В. Л., Ж. техн. физики, 1956, **26**, № 6, 1372

См. РЖХим, 1956, 35184.

77427. Теория остаточного электросопротивления тройных неупорядоченных сплавов. Кривоглаз М. А., Матысина З. А., Смирнов А. А., Физ. металлов и металловедение, 1955, **1**, № 3, 385—392

В рамках многоэлектронной теории металла вычислено остаточное электросопротивление тройных неупорядоченных сплавов в зависимости от конц-ии и т-ры отжига с учетом корреляции во всех координационных сферах. К. Р.

77428. Применение теории фото-э. д. с. и фотопроводимости к In Sb. Мосс (Photovoltaic and photoconductive theory applied to InSb. Moss T. S.), J. Electronics., 1955, **1**, № 2, 126—133 (англ.)

Решены ур-ния, определяющие распределение фотоэлектронов и фотодырок в равномерно освещенной пластинке из материала с собственной проводимостью. Результаты применяются для вычисления фото-э. д. с. и величины фотопроводимости. Показано, что по спектральной зависимости фото-э. д. с. и коэфф. поглощения материала можно определить биполярную диффузионную длину *l*. Если *l* определено таким образом, а скорость поверхностной рекомбинации s относительно велика ($l/\tau s \gg$), то измерение абс. величины фотопроводимости либо ее спектральной зависимости позволяет определить s. Метод используется для измерения τ и *s* в InSb. Э. Р.

77429. Полуэмпирический метод вычисления электронной работы выхода из металлов. Сахтлер (Halbempirische Methode zur Berechnung des Elektronen-Austrittspotentials von Metallen. Sachtler W. M. H.), Z. Elektrochem., 1955, **59**, № 2, 119—122 (нем.)

Автор ищет полуэмпирич. ф-лу для определения работы выхода φ, исходя из следующих положений: 1) φ связана с потенциалом ионизации *I* свободных атомов, образующих кристаллич. решетку, 2) φ зависит от величины перекрытия атомных функций. Это означает, что φ должна зависеть от плотности упаковки атомов δ на соответствующей кристаллич. грани. Исходя из сказанного, φ ищется в виде $\varphi = f(\delta I)$. Обработка по методу наименьших квадратов эксперим. значений φ для различных металлов дает $\varphi = 1{,}58 + 2{,}47\,\delta \cdot I$ *эв*. Отклонения от этой ф-лы, как правило не $> 0{,}1$ *эв*, что находится в пределах точности измерений. Для металлов с особенно большими значениями *I* (Co, Zn) вычисленные φ больше измеренных. Ф-ла непригодна для наиболее легких металлов (Li, Be) и наиболее тяжелых (Pb, Tl). Ф-ла в пределах ее применимости, позволяет находить φ для тех металлов, для которых φ еще не измерена, либо по данным φ определять *I*. Вычисленные таким образом значения *I* для ряда атомов согласуются с имеющимися хим. данными. И. Д.

77430. Проводимость бромистого серебра в присутствии брома. Шамовский Л. М., Дунина А. А., Гостева М. И., Ж. эксперим. и теор. физики, 1956 **30**, № 4, 640—648

Исследована зависимость электропроводности σ монокристаллов AgBr от давления *p* (до 2 *ат*) и т-ры (100—200°) насыщ. паров Br_2. Прирост σ, обусловленный парами Br_2 при данной т-ре описывается ф-лой $\Delta\sigma = 1{,}82 \cdot 10^2 \sqrt{p_{Br_2}} \cdot \exp(-13\,520/RT)$ *ом*$^{-1}$ *см*$^{-1}$ *ат*$^{1/2}$. Прирост σ приписан образованию дырок (Br_G) по р-ции Br_2 (газ) $\rightarrow 2Br_G$ (1), откуда при $T = \text{const}$ конц-ия дырок $C_{Br_G} = \sqrt{K_1}\sqrt{p_{Br_2}}$, где K_1 — константа равновесия р-ции (1). Исходя из того, что Br_G взаимодействует с Ag^+-вакансиями ($Ag^+_{\square}$) с образованием V_1-центров [$Ag^+_{\square}Br_G$], авторы получают $C_{[Ag^+_{\square}Br_G]} = K_3 p_{Br_2} \times C_{Ag^+_{\square}}/C_{Br_G}$, т. е. конц-ия V_1-центров пропорциональна p_{Br_2}. Это, по мнению авторов, показывает ошибочность вывода Мольво (Mollwo E., Ann. Physik., 1937, 29, 394), что центры окраски аддитивно окрашенных в парах галогена KBr и KJ являются молекулами галогена, растворенного в кристалле, и ошибочность модели V_2-центров Зейца. При 20° дырочная проводимость равна ионной при $p_{Br_2} \approx 40$ *мм* рт. ст. Оценено, что энергия термич. диссоциации V_1-центров в AgBr, KBr и KJ равна соответственно $\sim 0{,}3$, $\sim 0{,}3$ и 0,34 *эв*. Предложен механизм образования дырок в AgBr в атмосфере Br_2: Br_2 адсорбируется на внешних и внутренних поверхностях кристалла, диссоциирует на атомы Br, которые отдают дырки в кристалл, превращаясь в Br^-, образующий с междуузельными ионами Ag^+ новые кристаллич. плоскости AgBr. А. Х.

77431. Электрические свойства халкогенидов висмута. I. Электрические свойства сульфида висмута Bi_2S_3. Коноров П. П., Ж. техн. физики, 1956, **26**, № 5, 1126—1128

Измерены проводимость σ, постоянная Холла *R* и коэфф. термо-э. д. с. α Bi_2S_3, Bi_2Se_3 и Bi_2Te_3 в интервале от т-ры жидкого воздуха до 700° K. σ поликристаллич. пресованных образцов Bi_2S_3 стехиометрич. состава в интервале 300—600° K экспоненциально возрастает с т-рой; энергия активации ΔE при т-рах $< 400°$ K равна 0,17 *эв*, а выше 400° K ~ 1 *эв*. При 20° C $\alpha \approx 1300$ *мв/град* и по знаку соответствует электронной проводимости. Значения ΔE, полученные из кривых $\lg\sigma = f(T)$ и $\alpha = f(T)$ при т-рах $> 400°$, совпадают между собой и со значением, найденным из порога ИК-фотопроводимости. Сделан вывод, что ширина запрещенной зоны Bi_2S_3 равна ~ 1 *эв*. Э. д. с. Холла весьма мала. Примесь Bi повышает σ и сообщает металлич. свойства. Подвижность носителей мала и умень-

шается с ростом т-ры, что приписано преобладанию ионной связи в Bi_2S_3. А. Х.

77432. К исследованию электропроводности тонких металлических слоев при низких температурах. Водар (Contribution a l'étude de la conduction électrique des couches métalliques minces aux basses températures. Vodar B.), Colloq. internat. Centre nat. renh. scient., 1956, **61**, №45—51 (франц.; рез. англ.)

Обзор опубликованных работ автора с сотрудниками по полупроводниковым свойствам тонких металлич. слоев. Библ. 18 назв. А. Х.

77433. Фотоэлектронная эмиссия с CdS. Шуба Ю. А., Ж. техн. физики, 1956, 26, № 5, 1129—1135

Поликристаллические слои CdS толщиной 10^{-5}—10^{-3} *см* состояли из гексагональной и куб. модификаций. Работа выхода, измеренная по вольтамперным характеристикам, не превышает 4,1 *эв*, однако порог внешнего фотоэффекта лежит ~5 *эв*. Квантовый выход эмиссии с CdS ниже, чем у других полупроводников, и медленнее возрастает с энергией фотонов. Энергия эмитируемых электронов крайне мала и не зависит от энергии фотонов в области 5—6,5 *эв*. Работа выхода и квантовый выход эмиссии при облучении УФ-лучами сильно изменяются при одновременной подсветке видимым светом. Наблюдается качеств. связь между внешним и внутренним фотоэффектом. Результаты объясняются на основе экситонного механизма поглощения света: эмиссия происходит в результате возбуждения экситонами электронов, локализованных на метастабильных примесных уровнях, которые заполняются электронами при распаде экситонов. А. Х.

77434. Измерение проводимости селена высокой чистоты. Эккарт (Leitfähigkeits-Messungen an hochgereinigtem Selen. Eckart F.), Ann. Phys., 1956, **17**, № 2—3, 84—93 (нем.)

В продолжение работ (РЖХим, 1955, 51287) исследована зависимость проводимости σ Se от т-ры в высоком вакууме. Кривые $\sigma = f(T)$ сильно зависят от предварительной термич. обработки образца. Для Se, многократно переплавленного в вакууме, наблюдается прямолинейная зависимость $\lg \sigma = f(1/T)$ в области 80—180°. Энергия активации собственной проводимости равна 1,2—1,6 *эв*. После термич. обработки на воздухе при 200° σ возрастает на 6 порядков. Энергия активации для этого случая в интервале 40—200° равна 0,19—0,14 *эв*, в зависимости от времени термич. обработки. Подтверждено предположение, что O_2 или его соединения существенно влияют на σ Se, однако неясно, образуют ли они дефекты структуры или каталитически влияют на процессы кристаллизации. А. Л.

77435. Эффект Расселла в кремнии и германии. Эйхерн, Ло (Russell effect in silicon and germanium. Ahearn A. J., Law J. T.), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 3, 633—634 (англ.)

Обнаружено, что свежезачищенные Si и Ge за несколько минут вызывают заметное почернение фотопластинок Илфорд Q. Испытания со светофильтрами и электрич. полями показывают, что почернение вызывается не фотонами и не отрицательными частицами. Хим. испытания показывают, что оно вызывается H_2O_2, образующейся в результате взаимодействия свежезачищенной поверхности с O_2 воздуха в присутствии влаги. В логарифмич. координатах скорость почернения линейно уменьшается с увеличением промежутка времени между зачисткой поверхности и экспонированием. Найдено, что такая зависимость обусловлена уменьшением скорости образования H_2O_2 в течение хранения металла на воздухе. Скорости почернения под действием Al, Ge и Si относятся как 1 : 20 : 400. Травленая поверхность дает более слабое почернение, чем зачищенная. В отличие от Zn (РЖХим, 1956, 24959), поверхность расколотого кристалла Si дает сильное почернение за 2,5 часа. Высказано предположение, что H_2O_2 образуется в результате хемосорбции O_2, который при этом диссоциирует на атомы O, реагирующие с соседними адсорбированными молекулами H_2O. А. Х.

77436. Исследование специфического влияния подкладки из окиси висмута на проводимость очень тонких слоев некоторых металлов. Сен-Сик-Минн, Офре (Étude de l'effet spécifique d'un support d'oxyde de bismuth sur la conductibilité de couches très minces de certains métaux. Sen-Sik Minn, Offret Suzanne, m-lle), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 17, 2117—2120 (франц.)

Слой Bi_2O_3 получали катодным распылением Bi в окислительной атмосфере (50% O_2) на пирексовую пластинку. На слой Bi_2O_3 в вакууме сублимировали слой металла (Al, Ag, Au, Cu, Pt). Установлено, что подкладка Bi_2O_3 сильно увеличивает проводимость σ слоев Ag и Au и не влияет на σ слоев Al, Cu и Pt. Измерена зависимость сопротивления ρ слоев Au, Ag и Pt на слое Bi_2O_3 от т-ры в интервале от т-ры жидкого водорода до 293° K. Слои Au и Ag с высоким ρ обладают низким отрицательным температурным коэфф. сопротивления соответственно —0,25 и —0,56% на 1° K. Влияние подкладки приписано тому, что она уменьшает тенденцию пленок металлов распадаться на изолированные гранулы. Эта тенденция особенно велика у Ag и Au. Такое влияние пленок Bi_2O_3 приписано явлению эпитаксии. Так, параметры решеток Ag и Au близки между собой ($a_0 = 4{,}070$ Å для Au и 4,077 Å для Ag). Предварительные опыты показывают, что слои Bi_2O_3 хорошо кристаллизованы. А. Х.

77437. Темновая проводимость и фотопроводимость антрацена. Цинсер (Über die Dunkel- und Photoleitfähigkeit des Anthracens. Zinszer Hans Joachim), Z. Naturforsch., 1956, **11a**, № 4, 306—311 (нем.)

Поведение антрацена (**I**) как фотопроводника сильно зависит от устройства электродов. Так, если с помощью напрессованных электродов наложить на кристалл **I** электрич. поле, то при освещении возникают встречные поля, которые в темноте устойчивы в течение многих часов, но исчезают при освещении УФ-лучами после снятия напряжения. При использовании напыленных электродов освещение не создает устойчивых встречных полей. Они возникают в темноте и исчезают после снятия напряжения. УФ-лучи не влияют на их исчезновение. Чем хуже контакт с электродами, тем сильнее устойчивые поля. Сделан вывод, что разрушение встречных полей происходит в поверхностном слое кристалла, контактирующем с электродами. Примеси тетрацена повышают темновую проводимость и уменьшают фотопроводимость. Первое показывает, что тетрацен служит донором или акцептором. Фотопроводимость уменьшается после облучения **I** α-частицами. А. Х.

77438. Проводимость антимонида индия при низкой температуре. Бок (Sur la conductibilté de l'antimoniure d'indium à basse température. Bok Julien), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 17, 2114—2117 (франц.)

При увеличении плотности тока I, проходящего через образец InSb при 20°K, напряжение сначала возрастает пропорционально I, далее остается постоянным и затем растет пропорционально I^x ($x > 1$). А. Х.

77439. Электрические измерения на алмазах типа II b. Дайер, Уидпол (Electrical measurements on type IIb diamonds. Dyer H. B., Wedepohl P. T.), Proc. Phys. Soc., 1956, **B69**, № 3, 410—412 (англ.)

Коэффициент выпрямления при 1 *в* равен ~60, знак выпрямления указывает на преимущественно дырочную проводимость. Закон Ома выполняется в интервале 0—4 *в*. Измерена зависимость общего сопротивления R одного из образцов от т-ры в интервале 200—1000° K. R имеет максимум при ~590° K. В интервале 200—290° K зависимость $\lg R = f(1/T)$ выражается прямой. E в ур-нии $\lg R = A \exp(E/2kT)$ равна 0,77 *эв*; эта величина связана с энергией активации, но не равна ей. Знак

ХИМ

постоянной Холла указывает на *p*-проводимость, конц-ия носителей при 20° С равна $8 \cdot 10^{13}$ *см*$^{-3}$. Проводимость при 20° С связана с интенсивностью ИК-полос поглощения. А. Х.

77440. Гальванические элементы с твердыми электролитами, обладающими смешанной проводимостью. Вагнер (Calvanische Zellen mit festen Elektrolyten mit gemischter Stromleitung. Wagner C.), Z. Elektrochem., 1956, **60**, № 1, 4—7 (нем.)

Обзор применения различных типов гальванич. элементов для определения доли ионной и электронной проводимостей в проводниках со смешанной проводимостью. С. Д.

77441. Электрические и оптические свойства полупроводникового алмаза. Остин, Вулф (Electrical and optical properties of a semiconducting diamond. Austin I. G., Wolfe R.), Proc. Phys. Soc., 1956, **B69**, № 3, 329—338 (англ.)

Измерены уд. сопротивление ρ и постоянная Холла *R* полупроводникового алмаза типа IIb в интервале от —100 до +600°. Алмаз обладает свойствами обычного полупроводника *p*-типа. При 20° $\rho = 270$ *ом см*, а холловская подвижность дырок $\mu_p = 1550 \pm 150$ *см*^{2} *в*$^{-1}$ *сек*$^{-1}$. Вблизи этой т-ры $\mu_p \propto T^{-3/2}$. Энергия активации акцепторов 0,38 *эв*. Предполагается, что акцепторами являются примесные атомы и что полная конц-ия примесей в алмазах типа IIb меньше, чем в других алмазах. ИК-спектр поглощения исследованного алмаза типичен для алмазов типа IIb, но обнаруживает добавочный резкий пик при 3,57 μ, слабые пики при 4,1; 3,4 и 2,5 μ и сплошное поглощение в области 1—2,5 μ. Добавочное поглощение уменьшается с ростом т-ры и выше 300° пики отсутствуют. При —155° в области λ 0,9—3,6 μ наблюдается фототок порядка 10^{-9} *а*. Предложена модель, связывающая фотопроводимость и главный пик поглощения с механизмом проводимости. Близость энергии активации акцепторов (0,38 *эв*) и главного пика (0,34 *эв*) указывает на их прямую связь. Согласно водородоподобной модели примесных атомов дырка в основном состоянии локализована на акцепторном уровне, а в возбужденном состоянии может находиться на ряде локальных уровней, примыкающих к заполненной зоне. Поглощение фотона ведет к переходу дырки из основного в возбужденное состояние. Нагревание заполняет акцепторные уровни электронами. А. Х.

77442. Парамагнитный резонанс в антраците и других содержащих углерод веществах. Гарифьянов Н. С., Козырев Б. М., Ж. эксперим. и теор. физики, 1956, **30**, №2, 272—276

Измерения производились на частотах 9450; 536,71; 176,1 и 20 *Мгц*. Электронный парамагнитный резонанс дал ряд в-в, содержащих С (после названия в-ва приведена полуширина линии поглощения в *э*): антрацит 0,8; каменный уголь 4,4; свежеприготовленный древесный уголь 4,8; гудрон 4,3; карболит 3,8; черный каучук 11. Значение *g*-фактора для всех в-в не зависит от частоты и составляет $2{,}004 \pm 0{,}002$. Ширины линий также не зависят от частоты. Во всех в-вах интенсивность поглощения возрастала в 3 раза при понижении т-ры от 295 до 90° К, что согласуется с законом Кюри. Все эти факты указывают, что, вероятно, во всех случаях эффект обусловлен свободными радикалами, а не электронами проводимости. При 90° К слабое поглощение с $g \approx 2$ было обнаружено в образцах нефти Бавлинского месторождения. На образцах антрацита обнаружено влияние электропроводности на парамагнитное поглощение: когда глубина скин-слоя была меньше, чем толщина образца, кривая поглощения искажалась и становилась похожей на дисперсионную кривую; в тонких образцах этого не происходило. Эти результаты находятся в качеств. согласии с теорией (Bloembergen N., J. Appl. Phys., 1952, **23**, 1383), которая пока была подтверждена только для ядерного резонанса. Л. Ш.

77443. Парамагнитный резонанс в синтетическом рубине. Зарипов М. М., Шамонин Ю. Я., Ж. эксперим. и теор. физики, 1956, **30**, № 2, 291—295

Опыты велись при комнатной т-ре на частоте 9580 *Мгц*. Исследовались монокристаллы искусств. рубинов, общую ф-лу которых можно записать в виде $(1-n)\,Al_2O_3 \cdot n\,Cr_2O_3$ с $n = 0{,}1$—0,01%. Парамагнитный резонанс дают ионы Cr^{3+}. Наблюдаемые спектры хорошо объясняются, если допустить, что электрич. поле кристалла имеет в основном тригональную симметрию; это не противоречит кристаллографич. данным. Найдено начальное расщепление основного уровня Cr^{3+}: 0,38 *см*$^{-1}$, и значения *g*-факторов, входящих в обычный спиновый гамильтониан с осевой симметрией: $g_{\|} \approx g_{\perp} = 1{,}98$. Л. Ш.

77444. О спиновом парамагнетизме газа свободных электронов. II. Донован, Лидиард, Марч (On the spin paramagnetism of a free electron gas: II. Donovan B., Lidiard A. B., March N. H.), Proc. Phys. Soc., 1955, **A68**, № 7, 644—647 (англ.)

В сообщении I (РЖХим, 1955, 45402) была вычислена температурная зависимость спиновой парамагнитной восприимчивости χ газа свободных электронов с учетом обменного взаимодействия. Кривая зависимости $1/\chi$ от т-ры *T* имела «горб» в области промежуточных т-р, при которых фермиевская функция распределения переходит в больцмановскую. Величина этого горба быстро росла с увеличением обменного взаимодействия. Цель работы — выяснить, обусловлено ли существование этого горба неудачным выбором пробной функции распределения электронов, или же оно действительно обусловлено обменным взаимодействием. Для решения вопроса более разумным образом выбрана двухпараметрическая функция распределения и на ее основе заново рассчитана температурная зависимость χ. На кривой зависимости $1/\chi$ от *T* «горб» отсутствует. Ш. К.

77445. Антиферромагнетизм в системе Ti — H. Уолфарт (Antiferromagnetism in the system Ti — H. Wohlfarth E. P.), Acta metallurgica, 1956, **4**, № 2, 225—227 (англ.)

77446. К теории магнитной восприимчивости металлов при низких температурах. Лифшиц И. М., Косевич А. М., Ж. эксперим. и теор. физики, 1955, **29**, № 6, 730—742

77447. Теория циклотронного резонанса в металлах. Азбель М. Я., Канер Э. А., Ж. эксперим. и теор. физики, 1956, **30**, № 4, 811—814.

Кратко излагаются результаты теоретич. исследования резонансного эффекта в металлах, называемого авторами циклотронным резонансом (в отличие от диамагнитного резонанса, характерного для полупроводников) (Дорфман Я. Г., Докл. АН СССР, 1951, **81**, 765; Dingle R. B., Proc. Roy. Soc., 1952, **212**, 38). Этот эффект возникает в металлах, помещенных в высокочастотное электромагнитное поле, в том случае, если параллельно поверхности металла налагается также постоянное магнитное поле *H*. Как показывают авторы, глубина скин-слоя в металлах вблизи резонанса значительно меньше радиуса орбиты электрона в магнитном поле. Поэтому существует достаточно большое число электронов, которые, двигаясь по спирали, многократно возвращаются в скин-слой, где электрич. поле не мало. Их движение полностью аналогично движению зарядов в циклотроне с одним зазором, так что при частотах переменного электромагнитного поля ω, кратных «циклотронной» частоте $\Omega_1 = eH/mc/\omega = q\Omega_n$, q=1,2), будет иметь место резонанс (*e* и *m* — заряд и масса электрона, *c* скорость света). Авторы подчеркивают, что условием появления циклотронного резонанса является строгая параллельность *H* поверхности металла; в магнитном поле, не параллельном поверхности металла, резонанс отсутству-

ет, так как электрон попадает при этом в скин-слой только один раз. Приведены результаты вычислений по зонной теории металлов величины поверхностного импеданса вблизи резонанса и относительной высоты резонанса. Указываются возможные направления эксперим. изучения строения металлов с помощью циклотронного резонанса. А. П.

77448. **Резонанс эффекта Фарадея в парамагнитных $Cr_2(SO_4)_3$, $MnCl_2$ и $CoCl_3$ на волне 3,37 *см*. Хедвиг, Надь** (Resonance of paramagnetic Faraday effect in $Cr_2(SO_4)_3$, $MnCl_2$ and $CoCl_3$ at 3,37 cm wavelength. Hedvig P., Nagy Á.), Acta phys. Acad. sci. hung., 1956, **5**, № 4, 529—531 (англ.)

Изучалось фарадеевское вращение (ФВ) плоскости поляризации радиочастотного излучения (λ 3,37 *см*) при прохождении через порошок парамагнитного в-ва в зависимости от напряженности внешнего поля H. В волноводе распространялась волна типа TE_{11}. Длина образца равнялась 10 *см*. Измерения на $MnSO_4$ хорошо согласуются с результатами, полученными Н. Непримеровым (смотри РЖХим, 1955, 132). Аналогична форма кривой ФВ в $MnCl_2 \cdot H_2O$; она имеет дисперсную форму с максим. уд. вращением (МУВ) ± 5 *мин/см*; вращение меняет знак, когда H достигает резонансного значения 3450 *э* (точка инверсии ФВ). В $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ МУВ равно $\pm 2{,}5$ *мин/см*. Точка инверсии (3400 *э*) соответствует g-фактору 1,87. На этих образцах при $H=2500$ *э* наблюден минимум ФВ без перемены знака. В $CoCl_3$ ФВ весьма мало; вероятно, МУВ было около $\pm 0{,}3$ *мин/см*, а точка инверсии вблизи 3150 *э* ($g = 1{,}93$). К. В.

77449. **Некоторые свойства ферритов в связи с их химией. Гортер** (Some properties of ferrites in connection with their chemistry. Gorter E. W.), Proc. IRE, 1955, **43**, № 12, 1945—1973, 1976 (англ.)

Обзор магнитных свойств и кристаллохимии ферритов. Библ. 63 назв. Ш. К.

77450. **Время ядерной спин-решеточной релаксации в меди и алюминии. Редфилд** (Nuclear spin-lattice relaxation time in copper and aluminum. Redfield Alfred G.), Phys. Rev., 1956, **101**, № 1, 67—68 (англ.)

77451. **Резонансные явления в ферритах в области точки компенсации в полях с круговой поляризацией. (Ферримагнитный резонанс.) Польве, Дрейфус** (Résonance de ferrites à point de compensation, en champ polarisé circulairement (Résonance ferrimagnétique). Paulevé Jean, Dreyfus Bernard), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 10, 1273—1275 (франц.)

Резонансные явления в области т-ры магнитной компенсации T_M наблюдались в ферритах состава $Li_{0,5}Fe^{3+}_{2,5-a}Cr^{3+}_aO_4$ при $a = 1{,}25$ и $a = 1{,}5$ в циркулярно поляризованных полях 9400 *Мгц* в интервале т-р от —60 до +100°. В области T_M оказалось возможным разделить линии резонансного поглощения двух типов, одному из которых соответствует гиромагнитное отношение со знаком, противоположным знаку такого же отношения для электрона. Эта линия «обменного» резонанса наблюдается только при $T_M < T < T_C$, где T_C — т-ра компенсации механич. момента. При $T < T_M$ и $T > T_k$ наблюдается лишь линия обычного ферромагнитного резонанса. Л. С.

77452. **О росте кристаллов сульфида цинка при отжиге. Сионоя, Амано** (硫化亜鉛の焼成過程における結晶成長について．塩谷繁雄，天野開一），日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan., Pure Chem. Sec., 1956, **77**, №2, 303 — 305 (япон.)

77453. **Особенности взаимодействия нитрата стронция с метиленовым голубым в процессе кристаллизации. Славнова Е. Н.**, Докл. АН СССР, 1956, **107**, № 5, 693—696

Исследована кристаллизация $Sr(NO_3)_2$ (**I**) из р-ров, пересыщенных относительно высокотемпературной куб. фазы **I**, при комнатной т-ре и при 40° в присутствии примесей ($1 \cdot 10^{-4}$—$2 \cdot 10^{-2}$ вес. % в исходном водн. р-ре) метиленового голубого (**II**). Обнаружено стабилизирующее влияние **II** (при конц-иях $3 \cdot 10^{-3}$ и $1 \cdot 10^{-2}$%) на пересыщ. р-ры **I** с последующим выделением при комнатной т-ре вместо низкотемпературной фазы $Sr(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ кристаллов высокотемпературной фазы $Sr(NO_3)_2$, содержащих примесь **II**. В отличие от нитратов Pb и Ba (РЖХим, 1956, 67779) кристаллы **I** извлекают **II** начиная с $2 \cdot 10^{-4}$% во всей области изученных конц-ий. Габитус полученных кристаллов, интенсивность их окраски, а также характер кривых поглощения окрашенных кристаллов **I** позволили сделать вывод, что **II** может находиться в этих кристаллах как в молекулярном, так и в кристаллич. состоянии в зависимости от условий кристаллизации. Первое характерно для кристаллов, полученных из р-ров, содержащих **II** преимущественно в состоянии мономера, второе — для кристаллов, выращенных в присутствии значительных кол-в димера. При средних конц-иях **II** ($\sim 5 \cdot 10^{-3}$ %) возможно присутствие в одном кристалле **I** как молекул, так и кристаллов **II**. Е. С.

77454. **Коэффициенты распределения различных примесей в слитке тетраиодида кремния. Рубин, Мотс** (Segregation coefficients of various impurities in a silicon tetraiodide matrix. Rubin Bernard, Moates Guy H.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 4, 880 (англ.)

Такие примеси, как B, не могут быть удалены из Si методом зонной плавки. Сделана попытка осуществить эту задачу путем очистки не элементарного Si, а его соединений с последующим разложением до элементарного Si. Для этого путем взаимодействия паров J_2 с Si (98%) при 800° получали SiJ_4, перекристаллизовывали его из толуола, помещали в пирексовые ампулы длиной 30 *см*, запаивали и подвергали зонной плавке при т-ре расплавленной зоны 135° (т-ра плавления SiJ_4 121,5—122,5°), длине 2,5 *см* и скорости ее перемещения 5 *см/час*. Спектрографич. анализом слитка после однократной плавки определены коэфф. распределения примесей: B 0,16 $\pm$ 0,07, Al 0,88 $\pm$ 0,04, Na 0,07 $\pm$ 0,01, Mg 0,58 $\pm$ 0,06 Cu 0,63 + 0,05. Путем многократной плавки содержание примесей может быть доведено до уровня, меньшего, чем $1 : 10^6$. А. Х.

77455. **Технические замечания к выращиванию монокристаллов из расплава. Тарьян, Турчаньи** (Technische Bemerkungen zur Züchtung von Einkristallen aus Schmelzen. Tarján I., Turchányi Gy.), Acta phys. Acad. sci. hung., 1956, **5**, № 4, 533—535 (нем.)

Описаны практич. приемы, улучшающие выращивание монокристаллов Na (Tl) из расплава. В случае применения метода Бриджмена конец капиллярной части трубки предлагается брать в виде двух отростков. Для предотвращения появления напряжений в образце, обычно возникающих в процессе охлаждения вследствие различия коэфф. теплового расширения трубки и кристалла, последний рекомендуется слегка оплавить и перевести в противоположную, расширенную часть трубки. Благодаря этому кристалл будет соприкасаться со стенками сосуда только в нескольких точках и охлаждение будет происходить свободно. При использовании метода Киропулуса лучшие результаты получаются, если в процессе роста кристалла вращать тигель с расплавом, накрытым фарфоровой крышкой с отверстием. Д. О.

77456. **Скорости роста монокристаллов этилендиаминтартрата. Бут, Бакли** (Growth rates of single crystals of ethylene diamine tartrate. Booth A. H., Buckley H. E.), Canad. J. Chem., 1955, **33**, № 6, 1155—1161 (англ.)

Исследован рост граней монокристалла этилендиаминтартрата при контролируемых условиях прямо в р-ре через короткие интервалы посредством передвижного микро-

XUM

скопа. Для пары наиболее быстро растущих граней ($\bar{1}\bar{1}0$) и ($1\bar{1}0$) воспроизводим постоянный рост при постоянном пересыщении. Эквивалентные грани с противоположного конца оси y кристалла растут при меньшем насыщении неправильными скачками, так что не может быть получена воспроизводимая величина скорости роста. Полученные результаты рассмотрены в соответствии с существующими теориями роста кристаллов. В. Г.

77457. **Явления рекристаллизации в чистых металлах. Больe** (Les phénomènes de recristallisation dans les métaux purs. Beaulieu Christian de), Chimie et industrie, 1956, **75**, № 4, 740—747 (франц.; рез. англ., исп.)

77458. **Рекристаллизация и рост зерен в титане (продажном). Лили, Уокер** (Recrystallization and grain growth in commercial titanium. Leighly H. P., Walker H. L.), Trans. Indian Inst. Metal., 1954—1955, **8**, 287—299 (англ.)

77459. **Эпитаксия и образование зародышей переохлажденной воды. Монмори** (L'épitaxie et la nucléation de l'eau surfondue. Montmory R.), Bull. Observ. Puy-de-Dôme, 1955, № 4, 108—124 (франц.; рез. англ.)

Дается геометрич. определение эпитаксии по Руайе и Фриделю. Приводятся данные о структуре льда и воды при различных т-рах, а также о структурах ряда кристаллич. в-в, обладающих гляцогенными (льдообразующими) свойствами (гексагональных, куб., орторомбич.). Обсуждаются примеры эпитаксии: KJ и лед на мусковите. Установлено, что для всех указанных в-в, порог действия которых не ниже —10°, относительная разница соответствующих параметров не превышает 15%. Показано, что для в-в с гексагональной структурой для каждого типа решетки (ZnO, CdJ_2) имеется простая связь между относительной разницей параметров a (a —сторона 6-угольного базиса элементарной ячейки) и понижением температурного порога гляцогенного действия. Н. Г.

77460. **Прочность монокристаллического и поликристаллического корунда. Джэкман, Робертс** (The strength of single crystal and polycrystalline corundum. Jackman Elizabeth A., Roberts J. P.), Philos. Mag., 1955, **46**, № 378, 809—811 (англ.)

См. РЖФиз, 1956, 13603.

77461. **Первые результаты дискуссии о природе округлых форм алмаза. Аншелес О. М.**, Минералог. сб. Львовск. геол. о-ва при ун-те, 1955, № 9, 346—358

77462. **Грани и облик кристаллов алмазного типа. Вулф** (Faces and habits of diamond type crystals. Wolff G. A.), Amer. Mineralogist, 1956, **41**, № 1—2, 60—66 (англ.)

Проводилось изучение граней кристаллов алмазного типа с целью выяснения последовательности возникновения простых форм. Объекты изучения: Si, Ge, куб. As_2O_3 (арсенолит) и куб. Sb_2O_3 (сенармонтит). В условиях быстрого роста все эти в-ва кристаллизуются в форме октаэдров {111}. При замедленном росте огранка обогащается за счет дополнительных форм. Последовательность возникновения форм для Si и Ge: {111}, {001}, {113}, {011}, {013}; для арсенолита и сенармонтита: {111}, {011}, {001}. Автор объясняет это различие несимметричностью молекул As_4O_6 и Sb_4O_6. Двойникование, спайность и скольжение не столь зависимы от условий роста, как облик кристаллов, и для перечисленных соединений соответствующими плоскостями являются {111}. Приводится последовательность возникновения граней цинковой обманки: {111}, {$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$}, {001}, а также описание различных типов габитуса кристаллов Si и Ge при различных условиях образования. Г. П.

77463. **О происхождении обратнопараллельных треугольных впадин на гранях алмаза. Гневушев М. А.**, Минералог. сб. Львовск. геол. о-ва при ун-те, 1955, № 9, 25—30

77464. **Исследование фигур травления чистой меди с помощью электронного микроскопа. Бонфильоли, Ферро** (Figure di attacco del rame puro esaminate al microscopio elettronico. Bonfiglioli G., Ferro A.), Metallurgia ital., 1955, **47**, № 12, 555—558 (итал.; рез. англ., франц., нем.)

Микроскопически исследованы фигуры травления на поверхности чистой меди, полученные под действием смеси CH_3COOH и 10%-ной HNO_3. Получены некоторые данные о кристаллизации куб. гранецентрированных металлов и субструктурах внутри отдельных кристаллов. М. П.

77465. **Новый способ определения точечной группы симметрии прозрачных кристаллов. Дейвиссон** (A new aid to the determination of the point-group symmetry of transparent crystals. Davisson J. W.), Acta crystallogr., 1956, **9**, № 1, 9—15 (англ.)

В качестве нового метода определения симметрии прозрачных кристаллов использовано явление электрич. пробоя. К ориентированной пластинке кристалла, помещенной в масло, прикладывается пульсирующее электрич. поле с длительностью импульса 10^{-6} сек. Напряжение поля подбирается так, чтобы получить лишь частичный пробой: при искровом промежутке в воздухе, равном 5—7,5 *см*, толщина пластинки должна быть порядка нескольких *мм*. Один из электродов плоский, другой — точечный. Линии действия электрич. пробоя идут от точечного электрода не на всю толщину пластинки (частичный пробой) и располагаются вдоль определенных кристаллографич. направлений. Узоры, образованные линиями действия пробоя, наносятся с обеих сторон пластинки. Исследование симметрии этих узоров приводит к определению точечной группы. Для кристаллов триклинной и многоклинной сингоний это определение является однозначным. Кристаллы более высокой симметрии требуют дополнительных исследований. Определены точечные группы симметрии ряда кристаллов: $(NH_4)H_2PO_4$, KH_2PO_4, $NaClO_3$, $NaBrO_3$ и др.; полученная симметрия совпадает с симметрией этих же кристаллов, определенной другими способами. А. В.

77466. **Кристалл александрита из Бирмы. Пейн** (An alexandrite crystal from Burma. Payne C. J.), Gemmologist, 1956, **25**, № 296, 39—40 (англ.)

В районе Могок (Бирма) найден кристалл александрита с простыми формами: {100}, {010}, {111}, {101}, {011}, {540}. Показатели преломления $n_g = 1{,}7548$, $n_m = 1{,}7484$, $n_p = 1{,}7463$, ρ 3,706. Плеохроич. окраска (n_g (z) — голубовато-зеленая, n_m (y) — зеленая, n_p (x) — пурпурная) отличалась от окраски уральского александрита. Приведены данные спектра поглощения по трем главным направлениям кристалла. Описаны включения в кристаллах. У. А.

77467. **Фрагментация в кристаллах вольфрама. Рик** (Fragmentation in tungsten crystals. Rieck G. D.), Acta Metallurgica, 1956, **4**, № 1, 47—51 (англ.; рез. франц., нем.)

77468. **Преимущественная ориентация в метастабильном объемноцентрированном кубическом сплаве Zr-Nb. Килер** (Preferred orientations in a meta-stable body-centered-cubic Zr-Cb alloy. Keeler J. H.), J. Metals, 1956, **8**, № 2, Sec. 2, 122—123 (англ.)

77469. **О микрогеометрии поверхностей электролитически полированной α-латуни. Жакке** (Sur la microgéométrie des surfaces d'un laiton α polies électrolytiquement. Jacquet Pierre A.), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 16, 1990—1993 (франц.)

77470. **Доказательство физическими методами дислокаций в хроме. Фрейзер, Каплан, Берр** (Physical evidence of dislocations in chromium. Fraser M. J., Caplan D., Burr A. A.), Acta metallurgica, 1956, **4**, № 2, 186—196 (англ.; рез. франц., нем.)

77471. Изменение габитуса неорганических кристаллов красителями. Часть 1. Общие положения. Уэтстон (The crystal habit modification of inorganic salts with dyes. Part I. General considerations. Whetstone J.), Trans. Faraday Soc., 1955, **51**, № 7, 973—980 (англ.)

Рассматриваются результаты работ автора и других исследователей по изучению свойств красителей, влияющих на габитус кристаллов. Предлагается механизм адсорбции красителей кристаллич. гранями растущих кристаллов, в основу которого положена необходимость соответствия между структурой полярных групп молекул красителя и структурным мотивом кристаллич. плоскостей. Согласно представлениям автора, молекулы красителей закрепляются на боковых поверхностях тангенциальных слоев роста, образующих грани, что и вызывает замедление роста этих граней в направлении нормали, приводящее в результате к изменению габитуса. Плоскости молекул красителей при этом оказываются перпендикулярными или почти перпендикулярными (в зависимости от симметрии кристалла) к грани. Способность красителей изменять габитус кристаллов существенно зависит от ориентации их полярных групп, а также от достаточной растворимости красителей в насыщ. р-рах солей. Е. С.

77472 Д. Изучение разновидностей сподумена: кунцита и гидденита. Беттер (Beiträge zur Kenntnis der Spodumen-Varietäten Kunzit und Hiddenit insbesondere ihrer optischen Eigenschaften. Böttger Günther. Diss. Math.-naturwiss. F. Hamburg, 1953, Maschinenschr.), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, **B**, № 3, 221 (нем.)

77473 Д. Самодиффузия в упорядоченном и неупорядоченном Cu-Zn. Кьюпер (Self-diffusion in ordered and disordered copper-zinc. Kuper Alan Birk. Doct. diss., Univ. Illinois, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 12, 2554—2555 (англ.)

См. также: Рентгеногр., электроногр. исслед. 77846, 77860, 77879, 77896, 78272, 78274—78277, 78307, 78308, 78312, 78634, 78880, 79804. Магнитный резонанс 77319, 77321, 77326. Фазовые превращения, полиморфизм 77511, 77536. Магнитные св-ва кристаллов 77330. Спектры и др. оптич. св-ва кристаллов 77304, 77312, 77314, 78311, 78315. Рост кристаллов 77537, 77538, 77857. Приборы и оборудование 78559—78563, 78565—78568. Др. вопр. 77518, 77534, 77635, 77662, 78344, 78797, 78798

ЖИДКОСТИ И АМОРФНЫЕ ТЕЛА. ГАЗЫ

77474. Решение уравнения Больцмана для максвелловских молекул. Гросс (Solution of the Boltzmann equation for Maxwellian molecules. Gross E. P.), Phys. Rev., 1954, 93, № 2, 347—348 (англ.)

77475. Уравнение состояния системы газ — жидкость— твердое тело. Симосэ (氣・液・固體系の狀態式・下瀬育郎), 物性論研究, Буссэйрон кэнкю, 1954, № 79, 140—147 (япон.)

77476. О броуновском движении полярных молекул. Сайто, Като (極性分子のBrown運動について 斎藤信彦, 加藤輌一). 物性論研究, Буссэйрон кэнкю, 1956, № 92, 103—113 (япон.)

Теоретически рассматривается вращательное броуновское движение частиц, обладающих перманентным дипольным моментом. Л. Л.

77477. Влияние формы молекул на время диэлектрической релаксации. Ле-Февр, Салливан (The influence of molecular shape upon dielectric relaxation times. Le Fèvre R. J. W., Sullivan E. P. A.), J. Chem. Soc., 1954, Aug., 2873—2878 (англ.)

Измерены в CCl_4 и C_6H_6 диэлектрич. потери и вычислено время релаксации τ CH_3Cl, CH_3Br, CH_3J, CH_3NO_2, CH_3CN, $C_6H_5CH_3$, C_6H_5F, C_6H_5Cl, C_6H_5Br, C_6H_5J, C_6H_5CN, $C_6H_5NO_2$, *о*-ксилола, *м*-ксилола, 4-$C_6H_5 \cdot C_6H_4Cl$, 4-$C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, 1-$C_{10}H_7NO_2$, *n*-$ClC_6H_4NO_2$, *n*-$CH_3 \cdot C_6H_4NO_2$, $C(CH_3)_3Cl$, $C(CH_3)_3Br$, $C(CH_3)_3J$, α-$C_{10}H_7F$, β-$C_{10}H_7F$, α-$C_{10}H_7Cl$, β-$C_{10}H_7Cl$, α-$C_{10}H_7Br$, β-$C_{10}H_7Br$, α-$C_{10}H_7J$, β-$C_{10}H_7J$ и камфоры. Графически представлена зависимость $\tau \cdot 10^{12}$ от $\alpha (\exp h^2)^2 \cdot 10^{24}$, где α—средняя поляризуемость, h — коэфф., характеризующий форму молекулы (Holland, Le Fèvre R. J. W., J. Chem. Soc., 1950, 2166). А. З.

77478. Барический коэффициент диэлектрической постоянной воды. Мавроидес (Pressure coefficient of the dielectric constant of water. Mavroides John G.), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 2, 398—399 (англ.)

Рассчитано изменение диэлектрич. постоянной воды ε при изменении давления по двум моделям: 1) с одним состоянием тетраэдроподобной формы, 2) модель с 2 состояниями с возможными переходами между ними: плотная упаковка и тетраэдроподобная. Относительное изменение ε выражается ф-лой: $\Delta\varepsilon/\varepsilon = -\Delta V/V + (1/\varepsilon V) \cdot \Sigma_{k=1}^{2} \{6\pi(\alpha_k \Delta N_k + N_k \Delta\alpha_k) + (2\pi/kT)[\mu_k < \mu_k > \Delta N_k + N_k \Delta(\mu_k < \mu_k >)]\}$, где V—молярный объем, N_k—число молекул в k-состоянии, μ_k — дипольный момент, α_k — оптич. поляризуемость, а $\langle\mu_k\rangle$ — полный момент с учетом момента, индуцированного окружающими молекулами. Для модели с одним состоянием $\Delta N_k = 0$ и суммирование по k опускается. Для $t = 20°$ по первой модели $\Delta\varepsilon/\varepsilon = 3{,}7 \cdot 10^{-5}$, а по второй $7{,}5 \cdot 10^{-5}$ (при $\Delta p = 1$ *атм*). Ввиду недостаточной точности эксперимента выбор надлежащей модели невозможен. А. З.

77479. О свободном объеме жидкостей. Луцкий А. Е., Ж. физ. химии, 1956, **30**, № 3, 487—491 (рез. англ.)

В каждый данный момент свободный объем жидкости: $v_1 = v - Nv_2$ (v — молярный объем, v_2 — размер микрочастицы, N — число Авогадро) состоит из экранированного объема (v_3) и из объема, доступного для движения микрочастиц (v_4). Величины v_4 рассчитаны для большого числа жидкостей по ф-лам, выведенным из ячеечной модели жидкости и из представлений о наличии в жидкостях дырок и временных скоплений микрочастиц. Полученные в последнем случае значения v_4 весьма близки к таковым, полученным из данных для вязкости, плотности и других свойств жидкостей. С ростом дипольного момента молекул при их циклич. форме и комплексообразовании v_4 уменьшается. В гомологич. рядах с ростом длины углеводородной цепи $v_4 : v_1$ уменьшается, а $v_3 : v_1$ растет. С ростом т-ры, наоборот, $v_4 : v_1$ растет, а $v_3 : v_1$ уменьшается. При том же внешнем давлении у нормальных жидкостей кипение наступает при одинаковом значении $v_4 : v_1$. А. Л.

77480. Таблицы тепловых свойств газов. Таблицы термодинамических величин и величин, характеризующих явления переноса, для воздуха, аргона, двуокиси углерода, окиси углерода, водорода, азота, кислорода и водяного пара. Хильзенрат, Беккетт, Бенедикт, Фано, Хог, Мейзи, Натталл, Тулукян, Вулли (Tables of thermal properties of gases. Comprising tables of thermodynamic and transport properties of air, argon, carbon dioxide, carbon monoxide, hydrogen, nitrogen, oxygen, and steam. Hilsenrath Joseph, Beckett Charles W., Benedict William S., Fano Lilla, Hoge Harold J., Masi Joseph F., Nuttall Ralph L., Touloukian Yeram S., Woolley Harold W.), Nat. Bur. Standards Circ., 1955, № 564, 488 pp. (англ.)

77481. Теплопроводность некоторых органических жидкостей. Сесил, Манч (Thermal conductivity of some organic liquids. Cecil O. B., Munch R. H.),

Industr. and Engng Chem., 1956, **48**, № 3, Part 1, 437—440 (англ.)

Сконструирован прибор, позволяющий с точностью ~2% измерять теплопроводность малых образцов жидкости (20 *мл*) в 20—30 мин. Прибор состоит из стеклянной трубки длиной 10 *см* с внутренним диам. 1,07 и внешним 1,26 *см*. По оси трубки натянута тонкая Pt-нить диам. 0,0058 *см*. На концах нить раздваивается и присоединяется к Pt-выводам толщиной 0,051 *см*. Такая схема с 4 выводами позволяет учесть сопротивление выводов и раздвоенной части нити и исключить влияние краевых эффектов. Прибор наполняют исследуемой жидкостью, погружают в термостат и через Pt-нить пропускают ток. Приводится ф-ла расчета теплопроводности жидкости по разности т-р нити и термостата, теплопроводности стекла трубки, силе тока и геометрич. константам прибора. Проведено измерение теплопроводности ряда жидкостей (H_2O, CH_3OH, CCl_4, C_2H_5Br, $CHCl_3$). Получено хорошее совпадение с литературными данными. Приводятся результаты измерений 16 жидкостей, теплопроводности которых были ранее плохо известны (дибутилфталат, 1,2,4-трихлорбензол и т. д.). Исследована теплопроводность двойных и тройных смесей. Получено хорошее совпадение с теоретич. значениями теплопроводности, подсчитанными по теплопроводностям отдельных компонент.
В. Л.

77482. **Оценка теплопроводности для смесей неполярных газов. Простой эмпирический метод. Броко** (Estimating thermal conductivities for nonpolar gas mixtures. Simple empirical method. Brokaw Richard S.), Industr. and Engng Chem., 1955, **47**, № 11, 2398—2400 (англ.)

Предложена ф-ла, позволяющая вычислить теплопроводность бинарной смеси λ легких газов (H_2, He) с более тяжелыми неполярными газами по теплопроводностям компонент: $\lambda = a\lambda' + (1-a)\lambda''$. Здесь $\lambda' = x_1\lambda_1 + x_2\lambda_2$, а $1/\lambda'' = x_1/\lambda_1 + x_2/\lambda_2$, где x_i и λ_i — соответствующие молярные доли теплопроводности. Из экспериментально определенных теплопроводностей смесей построен график зависимости коэфф. a от конц-ии. При увеличении молярной доли легкой компоненты от 0 до 1,0 a увеличивается от 0,3 до 0,8. Этот метод расчета может быть применен в качестве первого приближения и для многокомпонентных газовых смесей, если считать $a = 0{,}50$. Приведено сравнение с наблюдениями для тройных смесей, а также с результатами других методов расчета.
А. Л.

77483. **Теплопроводность газов при высоких температурах. Измерения с азотом, двуокисью углерода, аргоном и смесями азот-двуокись углерода до температуры 775° С. Ротман, Бромли** (High temperature thermal conductivity of gases. Measurements on nitrogen, carbon dioxide, argon, and nitrogen-carbon dioxide mixtures at temperatures up to 775° C. Rothman Albert J., Bromley LeRoy A.), Industr. and Engng Chem., 1955, **47**, № 5, 899—906 (англ.)

Измерения теплопроводности проведены в кольцевом зазоре шириной 0,63 или 0,84 *мм* между двумя серебряными цилиндрами длиной 178 *мм*. Подробно описано устройство термостата и всех вспомогательных приборов, а также метод введения поправок на излучение и конвекцию. При высоких т-рах и давл. ~1 *атм* необходимо учитывать коэфф. аккомодации и скачок т-ры у поверхности серебра. Разброс эксперим. результатов в пределах 1%. Проведено сравнение с результатами других авторов для т-р до 400°, а для смеси и с корреляционной ф-лой Линдсея — Бромли.
А. Л.

77484. **О некоторых свойствах жидких металлов. Харпер** (Some aspects of liquid metals. Harper L. H. J.), J. Birmingham Metallurg. Soc., 1956, **36**, № 1, 346—359 (англ.)

77485. **Некоторые свойства жидкого гелия при температурах ниже 1° К. II В. Крамерс** (Some properties of liquid helium below 1° K. II. B. Kramers H. C.), Proc. Koninkl. nederl. akad. wetensch., 1955, **858**, № 5, 377—385 (англ.)

Продолжение (сообщение II А, РЖХим, 1956, 53853). Описываются ход эксперимента и некоторые детали установок для измерений.
Р. Ч.

77486. **Атомное распределение в жидком гелии по нейтронографическим данным. Херст, Хеншоу** (Atomic distribution in liquid helium by neutron diffraction. Hurst D. G., Henshaw D. G.), Phys. Rev., 1955, **100**, № 4, 994—1002 (англ.)

Угловое распределение нейтронов (λ = 1,04 А), рассеянных жидким He, измерено для ряда т-р в интервале 1,6—5,04° К при углах 3—70°. В большой области изменений плотности жидкости диффракционная картина характеризуется одним главным максимумом при 19,6 ± ± 0,5°. В точке λ-перехода не наблюдается какого-либо заметного изменения диффракционной картины. Показано, что в отношении рассеяния на большие углы жидкий He ведет себя подобно системе свободных атомов. По данным об интенсивности рассеянных нейтронов получены функции радиального распределения для т-р 5,04, 4,24 и 2°. Первый максимум плотности лежит при 3,5 А в случае самой низкой т-ры и при 3,6 А в случае самой высокой. Изменение плотности не удается связать со смещением максимума, и авторы высказывают предположение об уменьшении числа соседей. Средние радиусы, соответствующие положениям первых и вторых соседей по данным анализа, проведенного в настоящей работе, согласуются с плотной упаковкой симметричных частиц, однако среднее число ближайших соседей оказывается меньшим, чем при полной системе плотной упаковки, в согласии со случайным характером расположения атомов, ожидаемым для жидкости.
Резюме автора.

77487. **Теплоемкость и вязкость жидкого He^3. Агарвал** (Heat conductivity and viscosity of liquid He^3. Agarwal Bipin Kumar), Progr. Theoret. Phys., 1955, **14**, № 5, 493—494 (англ.)

На основе модели идеального газа Ферми — Дирака (Померанчук И. Я., Ж. эксперим. и теор. физики, 1950, **20**, 1919) ранее получена связь теплопроводности K и вязкости η жидкого He^3 при $T \ll T_0$: $K = f\eta C_V$ (C_V — теплоемкость, f — числовой фактор). При этом $K \sim T^{-1}$. Используя эмпирич. ур-ние для температурной зависимости теплоемкости $C = aT + bT^3$, переходящее в $C = aT$ при $T < 1° K$, автор приходит к зависимости $\eta - T^{-2}$, что находится в согласии с результатами работ других авторов.
Я. П.

77488. **О λ-переходе жидкого гелия. Критика теории Честера. Морита** (液體ヘリウムのλ－轉移について. Chester の理論に對する批判. 森田章), 物性論研究, Бусэйрон кэнкю, 1956, № 94, 62—65 (япон.)

77489. **Второй вириальный коэффициент для смесей He^3-He^4 в интервале температур 2—4° К. Келлер** (Second virial coefficients of He^3—He^4 mixtures between 2 and 4° K. Keller William E.), Phys. Rev., 1955, **100**, № 4, 1021—1022 (англ.)

Измерены p—V-изотермы газообразной смеси, содержавшей 54,75 ат.% He^3 и 45,25 ат.% He^4 при 2146 и 3944° К. Значения второго вириального коэфф. смеси B', полученные из этих изотерм, соответственно равны — 144,5 и —70,0 *см³/моль*. Соответствующие значения B', рассчитанные по эксперим. значениям второго вириального коэфф. для чистых компонент и из теоретич. значения параметра неидеальности раствора, составляют 144,9 и —72,8 *см³/мол*. Видно, что растворы очень близки к идеальным и что в области 2—4° К могут быть получены надежные значения B' для всех концентраций.
Резюме автора

XUM

77490. Определение скорости ультразвука в стеклах методом составного пьезокварцевого резонатора. Гладков А. В., Тр. Моск. хим.-технол. ин-та, 1956, вып. 21, 34—38

Методом определения резонансных частот составного пьезокварцевого резонатора (Balamuth L., Phys. Rev., 1934, **45**, 715) измерены (в *м/сек*) скорости ультразвука (частота ~128 *кгц*) в плавленом кварце и натрийсиликатных стеклах при комнатной т-ре (первое число) и т-ре жидкого азота (второе число). Найдено: кварц плавленый 5737,80, 5654,84; пентасиликат ($Na_2O \cdot 4,98\ SiO_2$) 5026,46, 5161,35; тетрасиликат ($Na_2O \cdot 3,78\ SiO_2$) 5022,01, 5114,96; трисиликат ($Na_2O \cdot 2,87\ SiO_2$) 4910,70, 5057,63; дисиликат ($Na_2O \cdot 1,93\ SiO_2$) 4790,08, 4950,39. Б. К.

77491. О тонкой структуре рентгеновских спектров поглощения аморфных веществ. Аморфное состояние бинарной системы никель — сера. II. Савада, Цуцуми, Сираива, Обаси (On the fine structures of X-ray absorption spectra of amorphous substances. The amorphous state of the binary system of nickel-sulfur. II. Sawada Masao, Tsutsumi Kenjiro, Shiraiwa Toshio, Obashi Masayoshi), J. Phys. Soc. Japan, 1955, **10**, № 6, 464—468 (англ.)

В продолжение предыдущей работы (РЖХим, 1956, 57494) исследованы рентгеновские спектры поглощения образцов, содержащих 0, 9, 13, 17 и 25 вес. % серы, толщиной ~10 μ. Измерялись длины волн и интенсивности тонкой структуры края *K*-полосы поглощения никеля. Тонкая структура, найденная для образцов в аморфном состоянии, сходна с тонкой структурой закристаллизованных образцов, но менее ясно выражена, в особенности у коротковолновой границы, что подтверждает сделанное ранее предположение о мелкокристаллич. природе аморфного состояния. Н. Ш.

См. также: Термодинамика 77507, 77508, 77510, 77541 Межмол. взаимодействие 77287, 77292, 77330, 77332—77334. Строение и физ. характеристики 78763, 78766, 78770, 78773, 78774, 78777. Др. вопр. 77225, 77226, 77278

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ХИМИИ ИЗОТОПОВ

77492. Выделение радиоактивного Ag^{111} из облученного в реакторе палладия. Сичилио, Питерсон, Рудолф (Separation of radioactive silver-111 from pile-irradiated palladium. Sicilio Fred, Peterson M. D., Rudolph Guilford G.), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 3, 365—366 (англ.)

Радиоактивный изотоп Ag^{111} выделен из облученного нейтронами металлич. Pd в стеклянной аппаратуре за защитой. Облученный Pd в виде фольги (~1 *г*) растворялся в 8 *мл* царской водки при нагревании. К р-ру добавлялось 5 *мл* конц. HCl и неактивное Ag (носитель) в виде хлоридного комплекса. После перемешивания р-р разбавлялся до 2 *л*, причем выпадал осадок AgCl. Дополнительно вводился 1 *мг* Ag в виде нитрата. После выстаивания осадок отфильтровывался, промывался 1%-ным р-ром HNO_3, растворялся в 3 *мл* конц. NH_4OH и вновь осаждался 1—2 каплями HCl. Р-р подкислялся 6 *M* HNO_3, осадок AgCl отфильтровывался, промывался 1%-ным р-ром HNO_3 и растворялся в 3 *мл* конц. NH_4OH. Для перевода в нитрат р-р обрабатывался 1 н. NaOH, нагревался и выделившаяся Ag_2O после промывки растворялась в HNO_3. Коэфф. очистки от Pd за одно осаждение AgCl ~ 10^5. В продукте содержалось < 1 γ Pd. Посторонней активности не было обнаружено даже после распада в течение 10 периодов полураспада. Выход Ag^{111} составляет 90%. Максим. активность Ag^{111}, выделенная из 2 *г* Pd, составляла ~50 *мкюри*. В. Л.

77493. Радиохимически чистый церий. Новые технические условия химической чистоты. Салуцкий, Керби, Куилл (Radiochemically pure cerium new specification of chemical purity. Salutsky Murrell L., Kirby H. W., Quill Laurence L.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 12, 1960—1962 (англ.)

Продажные препараты Ce не пригодны в качестве носителей для 3- и 4-валентных ионов при радиохим. анализе, так как все они загрязнены бо́льшим или меньшим кол-вом α-активных примесей. В 15 исследованных препаратах зарегистрирована α-активность от 6 до 1245 импульсов в час на 1 *мг* Ce. Главной примесью, обусловливающей α-активность, является Th; кроме того, препараты Ce содержат некоторое кол-во изотопов Ac и Ra и продуктов их распада. Для лабораторной очистки соединений Ce применяют метод фракц. осаждения (ФО) $Ce(JO_3)_4$ из р-ра, содержащего 5 *моль/л* HNO_3. К этому р-ру добавляют HJO_3 и $KClO_3$, кипятят и осаждают несколько последовательных фракций $Ce(JO_3)_4$. Оставшийся неосажденным Ce (4+) выделяют в виде гидроокиси. Вся α-активность распределяется между осадком гидроокиси и 1-й фракцией $Ce(JO_3)_4$. Последующие 4 фракции $Ce(JO_3)_4$, содержавшие ~ 90% исходного кол-ва Ce, не имели α-активных загрязнений. Для получения больших кол-в радиохимически чистого Ce пригодны ранее описанные методы фракц. кристаллизации двойного нитрата Mg и Ce из конц. HNO_3 или церийаммонийнитрата. Н. П.

77494. Исследование коэффициента обогащения дейтерием при электролизе. Цике, Чаньи (A deutérium elektrolízises szétválasztási tényezöjére vonatkozó vizsgalatok. Czike Kálmán, Csanyi Fodorné), Magyar kém. folyóirat, 1955, **61**, № 12, 385—393 (венг.; рез. англ.)

Найдено, что при сравнимых условиях: 1) коэфф. $\alpha = (D/H)_{р\text{-}р} / (D/H)_{газ}$ зависит от природы электродов от состава и конц-ии электролита, т-ры, от скорости потоков жидкости и газа и от наличия примесей в катоде; 2) α не зависит от плотности тока, от размера и расположения электродов. Величину α нельзя увеличить добавлением NH_3. В. Л.

77495. Исследование соотношения изомеров Br^{80} при помощи процесса адсорбции на глиноземе. Апер, Капрон (Activity ratios of the Br^{80} isomers studied by means of an alumina adsorption process. Apers D. J., Capron P. C.), J. Inorg. and Nuclear Chem., 1956, **2**, № 4, 219—222 (англ.)

Соотношение активностей $R = [Br^{80}$ (18 мин.)/Br^{80} (4,4 часа)] в *н*-C_3H_7Br (**I**), облученном в течение 20 мин. быстрыми нейтронами, уменьшилось при пропускании **I** через колонку с глиноземом с 25,2 до 19,8. При облучении **I** медленными нейтронами *R* равнялось 26 и не уменьшалось при пропускании **I** через колонку с глиноземом. Изомеры Br^{80} реагируют по-разному в зависимости от энергии нейтронов, применяемых для облучения (РЖХим, 1956, 74081). Б. К.

77496. Применение системы аммиак — карбонат аммония для концентрирования N^{15}. Биган, Палко, Браун (The ammonia — ammonium carbonate system for the concentration of nitrogen-15. Begun G. M., Palko A. A., Brown L. L.), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 1, 48—51 (англ.)

Исследован изотопный обмен между газообразным NH_3 и р-ром $(NH_4)_2CO_3$, насыщ. NH_3. Установлено, что обмен между ионом NH_2COO^- и другими соединениями N протекает быстро; эффективный коэфф. разделения при атмосферном давлении равен 1,015 при 15,6°, 1,019 при 25,8°, 1,021 при 35,9° и 1,022 при 44,3°. Рассчитана константа равновесия р-ции $N^{14}H_2COO^-$ (р-р) + $N^{15}H_3$ (газ) = $N^{15}H_2COO^-$ (р-р) + $N^{14}H_3$ (газ): 1,023 при 15,6°, 1,021 при 25,8°, 1,021 при 35,9° и 1,019 при

44,3°. Опыты по обогащению N^{15} в колонне согласуются с полученными результатами. В. Л.

77497. Исследование соляных маточников как источника тяжелой воды. Вейнгертнер, Датта (Investigation of «bitterns» as a source for heavy water. Weingaertner E., Datta R. L.), J. Indian Inst. Sci., 1956, **38**, № 1, A73—A86 (англ.)

Исследована возможность накопления D_2O в маточниках, остающихся при получении соли из морской воды, с использованием солнечного тепла для выпаривания воды. Условия этого процесса близки к так называемой дифференц. дистилляции. Расчеты по ур-нию Рэлея показали, что если испарение происходит при 40°, то содержание D_2O в соляных маточниках должно составлять 0,0224 мол. % (против 0,0145 мол. % в обычной воде). Для отделения воды от солей маточников лучшим способом оказалась дистилляция. Отогнанная из маточников вода (pH 3,5) нейтрализовалась и вновь перегонялась (до 4—5 раз). Содержание D_2O в ней равнялось в среднем 0,0208 мол. %. Эта вода была подвергнута фракционной перегонке. При этом, против ожидания, оказалось, что первые фракции дистиллата богаче D_2O, чем последующие. По мнению авторов, это явление можно объяснить на основе допущения об образовании азеотропной смеси с участием газов воздуха. В. Л.

77498. Измерение концентрации легкой воды в ее смеси с тяжелой водой с помощью ядерного резонанса. Митчелл, Филлипс (The measurement, by nuclear resonance, of light water concentration in mixtures of light and heavy water. Mitchell A. M. J., Phillips G.), Brit. J. Appl. Phys., 1956, **7**, № 2, 67—72 (англ.)

Описан метод определения содержания легкой воды в смеси с тяжелой водой, основанный на использовании ядерного магнитного резонанса. Кол-во энергии, поглощаемое протонами, зависит от конц-ии легкой воды, последнюю можно определить сравнением со стандартами известного состава. Описано два способа измерений: для конц-ий H_2O 7—100% и для низких конц-ий H_2O (от 0,2%). Измерения можно производить с неподвижными пробами и в потоке. Приведены схема аппарата и описание экспериментов. В. Л.

77499. Реакции с N^{15}. XVIII. Улучшенный спектроскопический микрометод определения N^{15}. Хюрцелер, Хоштетлер (Reaktionen mit ^{15}N. XVIII. Verbesserte spektroskopische Mikromethode zur Bestimmung von ^{15}N. Hürzeler H., Hostettler H. U.), Helv. chim. ata, 1955, **38**, № 7, 1825—1831 (нем.)

Улучшен спектральный метод определения N^{15} (Hoch M., Weisser H. R., Helv. chim. acta, 1950, **33**, 2128) в газах, основанный на сравнении почернения кантов полос поглощения $N^{14}N^{14}$ при 3159 A и $N^{14}N^{15}$ при 3162 A. Спектрографирование производится при постоянной экспозиции. На одну пластинку снимаются 3 неослабленных спектра испытуемого образца и 7 спектров сравнения, полученных путем применения 7 вращающихся секторов с различными углами α, подобранными так, чтобы соответствующие им экстинкции равномерно менялись в пределах 1,586 — 0,940. Для колич. определения N^{15} применяют калибровочные графики, полученные при помощи эталонных образцов с известным содержанием N^{15}. Для анализа требуется не более 20 γ N_2. Средняя ошибка метода $\pm 2\%$. Сообщение XVII см. РЖХим, 1956, 68226. Б. К.

77500. Измерение активности C^{14} в твердом состоянии. Дас-Гупта, Наир (Counting of carbon-14 in the solid state. Das Gupta A. K., Nair C. K. N.), J. Scient. and Industr. Res., 1956, (**B—C**) **15**, № 1, B1—B3 (англ.)

Описан метод быстрого определения активности C^{14} в виде $BaCO_3$. Органич. в-во сжигают и CO_2 поглощают **1%**-ным р-ром NaOH. Затем добавляют определенное кол-во титрованного р-ра Na_2CO_3 и из части полученного р-ра определяют титрованием к-той общее содержание Na_2CO_3. Другую часть р-ра нейтрализуют до pH 9, добавляют тв. NH_4Cl и при 90° осаждают избытком 5%-ного р-ра $BaCl_2$, после чего добавляют NH_4OH до щел. р-ции по фенолфталеину. Выдержав осадок 1 час при 80—90°, его промывают 5 раз водой, размешивают в 1,5 *мл* воды и полученной пульпой заполняют до краев Al-тарелочку (глубина 0,5 *см*). Колич. переноса осадка не требуется. Осадок сушат до постоянного веса и определяют его активность при помощи торцевого счетчика. При расчете вводятся обычные поправки. При изменении веса $BaCO_3$ на тарелочке от 0,0074 до 0,0973 *г* измеренные величины общей активности отличались не более, чем на 3%. В. Л.

77501. Определение концентрации плутониевой пыли в воздухе. Тейт (Determining concentration of airborne plutonium dust. Tait G. W. C.), Nucleonics, 1956, **14**, № 1, 53—55 (англ.)

Описан метод быстрого определения содержания Pu и других долгоживущих α-излучателей в воздухе. Для отделения Pu от продуктов распада Rn предложена конструкция ударного кольцевого сепаратора, позволяющего отделять более крупные частицы пыли ($\geqslant 1\ \mu$), несущие Pu, от более мелких частиц ($\leqslant 0{,}035\ \mu$), с которыми связаны продукты распада Rn. Струя воздуха с большой скоростью попадает на счетную тарелочку, смазанную клейким в-вом; через 2—5 мин. измеряется активность осадка на тарелочке. На счетных тарелочках оседает в среднем 90% Pu и 10% продуктов распада Rn. Возможно применение кольцевого сепаратора для определения β- и γ-активных аэрозолей и для анализа неактивной пыли. В. Л.

77502. Поиски химических эффектов внутренней конверсии, вызванной радиационным нейтронным захватом. Маддок, Мейн (A search for the chemical effects of internal conversion following radiative neutron capture. Maddock A. G., Maine M. M. de), Canad. J. Chem., 1956, **34**, № 4, 441—444 (англ.)

Соли или окислы Sb, As, Ce, Cr и Tl низших степеней окисления облучались в твердом виде тепловыми нейтронами. Из р-ров облученных в-в пытались выделить на носителях соответствующие радиоэлементы в высших степенях окисления. Положительные результаты были получены лишь в тех случаях, когда облучению подвергались кристаллогидраты (РЖХим, 1955, 34102). Отрицательные результаты не доказывают отсутствия окисления, вызванного внутренней конверсией γ-квантов радиационного захвата. Возможно, что после окисления в твердых облученных в-вах или в их р-рах протекают обменные электронные р-ции. Б. К.

77503. Химические эффекты реакции $C^{12}(\gamma, n)C^{11}$ в карбонатах. Эдуардс, Мак-Каллум (Chemical effects of the $C^{12}(\gamma, n)C^{11}$ reaction in carbonates. Edwards W. J., McCallum K. J.), Canad. J. Chem., 1956, **34**, № 3, 189—192 (англ.)

При облучении твердых $CaCO_3$ и $NaHCO_3$ γ-лучами бетатрона с пиковой энергией 23 *Мэв* в течение 10 мин. при интенсивности 1000—2000 рентген/мин образовались O^{15}, C^{11} и небольшое кол-во долгоживущих радиоактивных продуктов. Распределение C^{11} между продуктами облучения почти полностью совпало с ранее изученным распределением C^{11} между продуктами γ-облучения твердого Na_2CO_3 (РЖХим, 1956, 46484). Противоречащие этим результатам опытные данные (РЖХим, 1956, 24768) были, по-видимому, искажены в связи с неправильной методикой выделения газообразных продуктов облучения. Б. К.

77504. Наблюдения над эффектом Сциларда — Чалмерса у хромовой кислоты и сернокислого хрома. Иванова, Хайсинский (Observations sur l'effet Szilard et Chalmers dans l'acide chromique et le sulfate de chrome.

Ivanoff Nina, Haissinsky M.), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1956, **53**, № 4, 400—401 (франц.)

При нейтронном облучении 0,25–0,5 *M* р-ров CrO_3 40—45% образовавшегося радиохрома сохраняется в виде Cr(6+). Увеличение конц-ии анионов и понижение pH уменьшает соотношение активностей Cr(6+)/Cr(3+). Предполагается, что первичный продукт р-ции Сциларда — Чалмерса — CrO_3^{2-} подвергается диспропорционированию и превращается в соединения Cr(3+) и Cr(5+). В слабокислой среде при этом образуется CrO_4^{3-}, легко обменивающийся электроном с CrO_4^{2-}. Присутствие анионов способствует комплексообразованию, препятствующему указанному обмену. При облучении суспензии $Cr(OH)_3$ в чистой воде и при облучении твердого CrO_3 наблюдалось приблизительно одинаковое значение Cr(6+)/Cr(3+) (5 : 1). Б. К.

77505. Химические реакции с ускоренными ионами. Бруно, Беллуко (Reazioni chimiche con ioni accelerati. Bruno Maria, Belluco Umberto), Ricerca scient., 1956, **26**, № 2, 529—530 (итал.)

При бомбардировке пластинки кальцита (с поверхностью ~ 1 *см*²) потоком ионов $C^{14}O^+$ (40μa) с энергией 30 *кэв* в течение 18 мин. активность фиксировалась в основном поверхностным слоем кальцита (~28 *мг*) и не извлекалась из него путем обмена с CO + CO_2. После растворения поверхностного слоя кальцита в HCl обнаружено следующее распределение активности между продуктами р-ции (в %): CO_2 48,5, CO 38,7 и $C_2O_4^{2-}$ 12,8. Б. К.

77506. Расчет доз β-излучения радиоэлементов. Поройков И. В., Тр. Центр. н.-и. ин-та рентгенол. и радиологии, 1955, **9**, 33—45

На основании изучения спектров β-излучения радиоэлементов RaB, RaE, Al^{28}, P^{32} и K^{40} автор приходит к выводу, что экспоненциальный закон ослабления интенсивности смешанного излучения приближенно справедлив для β-спектров всех радиоэлементов, по крайней мере на первой половине глубины проникновения β-частиц в в-во. Выведены приближенные ур-ния для распределения числа электронов и их энергии по спектру β-излучения. Средняя величина энергии электронов равна приблизительно 0,36 от величины максим энергии β-частиц. Выведены выражения для расчета дозы по характеристич. параметрам β-излучения для типичных случаев практического использования β-излучателей. Л. Б.

См. также: Радиоактивн. св-ва 77263—77273, 77275, 77276. Введение в молекулу 77970, 78004, 78199—78205. Изотопные эффекты 77286, 77309, 77605, 77939. Изотопный обмен 77592, 77610, 77614, 77867. Измерение активности 78552, 78569, 78570, 78572—78575. Применения: в исслед. кинетики и механизма р-ций 77527, 77570, 77583, 77597, 77951, 77955, 77960, 77980, 77986, 77987, 77991, 77992, 77998, 78005, 78037, в физ. процессах 77633; в биохимии 22786—22792Бх, 22891Бх, 23052Бх, 23057Бх, 23069Бх, 23114Бх, 23115Бх, 23119Бх, 23134Бх, 23222Бх, 23231Бх, 23240Бх, 23242Бх, 23245Бх, 23269Бх, 23272Бх, 23275Бх, 23280Бх, 23299Бх, 23306Бх, 23308Бх, 23317Бх, 23319Бх, 23337Бх, 23342Бх, 23343Бх, 23347Бх, 23349Бх, 23354Бх, 23366Бх, 23375Бх, 23398Бх, 23410Бх, 23418Бх, 23426Бх, 23427Бх, 23513Бх, 23526Бх, 23531Бх, 23605Бх, 23652Бх, 23697Бх, 23700Бх, 23940Бх; в пром-сти 80188; в аналит. химии 78374, 78443, 78446, 78452, 78466, 78510. Изотопы в геохимии 77872, 77873, 77884, 77921, 77934. Др. вопр. 77552, 77574, 78018, 78217, 78569, 78571, 80190, 80425—80430

ТЕРМОДИНАМИКА. ТЕРМОХИМИЯ. РАВНОВЕСИЯ. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

77507. Статистическая механика жидкого He^3. Кикути (Statistical mechanics of liquid He^3. Kikuchi Ryoichi), Phys. Rev., 1955, **99**, № 6, 1684—1691 (англ.)

Для описания He^3 использована функция распределения, предложенная Фейнманом (РЖХим, 1955, 36812) для He^4. Статистика Ферми — Дирака учтена введением под знаком суммы множителя $(-1)^P$, где *P*—перестановка координат частиц. Для свободной энергии получено выражение $F = -3RT \int_{-1/2}^{1/2} dx \ln \theta_3 (x;\ e^{-\tau})$, где $\theta_3 (x;\ y)$ — одна из тета-функций, а τ пропорционально т-ре; учет ядерного спина приводит к более сложному выражению. Вычислена ядерная магнитная восприимчивость в решеточной модели; получается согласие с эксперим. данными (РЖХим, 1956, 28411) при $5{,}0 < m'/m < 5{,}5$ в случае простой куб. решетки и при $3{,}2 < m'/m < 3{,}8$ для гранецентрированной куб. решетки (m' — эффективная масса атома He^3). Энтропия не вычислялась из-за того, что неизвестен один из необходимых для расчета параметров. В. У.

77508. Определение теплоемкости органических жидкостей. Джонсон, Хуан Чжэнь-жун (Estimation of the heat capacities of organic liquids. Johnson A. I., Huang Chen-Jung), Canad. J. Technol., 1955, **33**, № 6, 421—425 (англ.)

Предложен метод определения теплоемкости органич. жидкостей при 20°, основанный на предположении аддитивности теплоемкости атомных групп, входящих в состав соединения. Приведены значения составляющей теплоемкости для 15 групп. Для 84 в-в среднее отклонение расчетных данных от эксперим. составляет 5%; максим. отклонения наблюдаются у производных бензола и эфиров хлоруксусной к-ты. Предложенный метод расчета значительно проще ранее описанного (РЖХим, 1954, 19579) и мало уступает ему по точности. Ю. Т.

77509. Энтальпия и теплоемкость магния и нержавеющей стали типа 430 в интервале температур 700—1100° К. Сталл, Мак-Доналд (The enthalpy and heat capacity of magnesium and of type 430 stainless steel from 700 to 1100° K. Stull Daniel R., McDonald Richard A.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 20, 5293 (англ.)

В интервале 700—1100° К измерены энтальпия магния (**I**) и нержавеющей стали типа 430 (**II**). Калориметр подобен описанному (Soutard J. C., J. Amer. Chem. Sos., 1941, **63**, 3142). Опытные данные обработаны по ранее описанному методу (РЖХим, 1956, 31900); в ур-нии $H_T - H_{298,16} = aT + bT + cT^{-1} + d$ постоянные *a*, *b*, *c* и *d* соответственно равны: для **I** (тв.) 0,1835; 0,0000760; —1360,5; —56,916; для **I** (жидк.) 0,2176; 0,0000535; 484,63; 16,851; для **II** — 0,05709; 0,000141; —7380,6; 29,236. Теплота плавления **I** (т. пл. 923° К) 2140 ± 50 *кал/г-атом*. Вычислены (по ур-нию $C_p = a + 2bT - cT^{-2}$) и табулированы значения теплоемкости **I** и **II** в изученном интервале т-р (шаг 50°). М. К.

77510. Уравнение состояния с термодинамические свойства неопентана и изобутана. Казавчинский Я. З., Катхе О. И., Ж. физ. химии, 1955, **29**, № 12, 2230—2235

На основе предложенного ранее (РЖХим, 1955, 18283, 54568) ур-ния состояния рассчитаны разность энтальпий и теплоемкостей $C_p - C_{p_0}$ по сравнению с идеально-газовым состоянием, а также уд. объемы изопентана в интервале давлений 1—150 *ат* и т-р 125—300° и изобутана соответственно 1—160 *ат* и 100—275°. Согласие с литератур-

ХИМ

ными эксперим. данными хорошее. Результаты сведены в таблицу. В. Ц.

77511. Чувствительность α- и β-форм азида свинца. Грей, Уоддингтон (Sensitivity of alpha- and beta-lead azide. Gray Peter, Waddington T. C.), Nature, 1955, **176**, № 4483, 653 (англ.)

Методом э.д.с. исследована р-ция перехода азида свинца α-PbN_6 (крист.) → β-PbN_6 (крист.). Найдено, что изменение энтальпии $\Delta H \sim 0{,}30 \pm 0{,}05$ *ккал/моль*. Авторы считают, что малая величина ΔH (энтальпия образования α-PbN_6 (крист.) равна $+115{,}5$ *ккал/моль*) вызывает сомнение в сообщенной ранее (Miles F. D., J. Chem. Soc., 1931, 2532,; Garner W. E., Gomm A. S., J. Chem. Soc., 1931, 2133) повышенной взрывчатости β-формы PbN_6. В. Ф.

77512. Охлаждение за счет диссоциации. Дискуссия. Мак-Киссон (Dissociation — cooling: a discussion. McKisson R. L.), U. S. Atomic Energy Comm. Repts, 1954, LRL-86, 20 p. (англ.)

Обсуждено использование в качестве теплообменных в-в при высоких т-рах газообразных систем, в которых идет обратимая эндотермич. р-ция (напр., $2HJ \rightleftarrows H_2 + J_2$), с целью увеличения эффективной теплоемкости теплоносителя. Показано, что из рассмотренных газов наиболее удовлетворительными с термодинамич. точки зрения теплоносителями являются газообразные галогены и HJ, хотя они и уступают Na. Автор указывает на принципиальную термодинамич. выгодность применения в качестве теплоносителей жидких в-в (напр., PJ_3), которые при нагревании испаряются и затем диссоциируют. Приведены таблицы и графики, характеризующие различные р-ции указанного типа. И. Л.

77513. Влияние добавок золота, серебра, меди или никеля на равновесие окисления железа. Ройен, Рейнхардт (Die Beeinflussung des Oxydationsgleichgewichtes von Eisen durch Zusätze von Gold, Silber, Kupfer oder Nickel. Royen P., Reinhardt H.), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1955, **281**, № 1—2, 18—36 (нем.)

Исследовано влияние металлич. добавок Au, Ag, Cu или Ni на равновесие $3Fe + 4H_2O \rightleftarrows Fe_3O_4 + 4H_2$. Сдвиг равновесия при введении металлич. добавок происходит только в случае образования твердых р-ров добавляемых металлов с железом. Образование твердых р-ров выше нормальной границы растворимости наблюдалось при восстановлении тонкоизмельченной смеси окисей при максим. т-ре 550°. При отжиге этих твердых р-ров имело место выделение соответствующих добавляемых компонентов (до нормальной растворимости). Сдвиг равновесия влево наблюдался по изменению общего давления газовой смеси ($P_{H_2O} + P_{H_2}$). На основании измерений равновесия разработан метод определения растворимости малорастворимых добавок. Растворимость меди в железе при 450° равна $0{,}15 \pm 0{,}02$ вес. %. Е. Б.

77514. Термодинамические свойства системы бензол — 1,2-дихлорэтан. Часть I. Теплоты смешения. Рёйтер (Some thermodynamic properties of the system benzene — 1,2-dichloroethane. Part I. The heats of mixing. Ruiter L. H.), Recueil trav. chim., 1955, **74**, № 8-9, 1131—1159 (англ.)

Калориметрически определены теплоты смешения в системе бензол (**I**) —1,2-дихлорэтан (**II**) при 7,60, 25,00 и 41,85°. Дано подробное описание методики и аппаратуры. Эксперим. данные подчиняются ур-нию $\Delta H/x[1-x] = a + b[2x-1] + c[2x-1]^2$, где ΔH — теплота смешения в *дж/моль*, x — конц-ия **II** в молях. Для 7,60° $a = 361$, $b = 200$, $c = 105$; для 25,00° $a = 254$, $b = 208$, $c = 86$; для 41,85° $a = 178$, $b = 229$, $c = 84$. Теплоты смешения положительны, невелики и уменьшаются с ростом т-ры. Приведен обзор литературных данных. Л. Р.

77515. Термодинамические свойства системы Ag — Zn и аналогичной β-фазы AgMg. Тжебятовский В., Терпиловский Я., Бюл. Польской АН, 1955, Отд. 3, **3**, № 7, 387—391

Измерены э. д. с. обратимых гальванич. элементов типа Zn (жидк.) | (0,583 LiCl + 0,417 KCl) + 0,05$ZnCl_2$ | $Ag_x = Zn_{1-x}$, исследования производились в интервале т-р 428—600°. Приводятся значения э. д. с. при 500° (E_{500}) и dE/dT, а также вычисленные изменения парц. термодинамич. потенциала $\overline{\Delta F_{Zn}}$, парц. энтропии $\overline{\Delta S_{Zn}}$ и парц. энтальпии $\overline{\Delta H_{Zn}}$ для процесса Zn (жидк.) → Zn (тв. сплав) при разных содержаниях Zn. Значения э. д. с. соответствуют 2-фазным пространствам $\alpha + \beta$, $\beta + \gamma$, $\gamma + \varepsilon$ в полном согласии с диаграммой состояния системы Ag — Zn. Значения dE/dT в пределах β- и ε-фазы доказывают, что эти фазы при составах AgZn и $AgZn_3$ представляют неупорядоченный тип структуры; это совпадает с рентгеноструктурными данными. Значения $\overline{\Delta F^1_{Zn}}$, $\overline{\Delta S^1_{Zn}}$, $\overline{\Delta H^1_{Zn}}$ в пределах β- и ε-фаз меняются мало, что указывает на слабое взаимодействие компонентов и типично для твердых р-ров из металлов смежных подгрупп. Аналогичные измерения проведены для β-фазы сплавов AgMg в интервале т-р 500—610° на гальванич. элементе Mg (тв.) | (0,583 LiCl + 0,417KCl) + + 0,1$MgCl_2$ | Ag_xMg_{1-x}. Для β-фазы AgMg, в отличие от β- и ε-фаз системы Ag — Zn, значения $\overline{\Delta F_{Mg}}$, $\overline{\Delta S_{Mg}}$, $\overline{\Delta H_{Mg}}$ сильно зависят от состава, и при составе $Ag_{0.5}Mg_{0.5}$ имеется четкий перегиб кривых, что характерно для «дальтонидной» фазы. В. У.

77516. Физико-химическое изучение взаимодействия углекислого марганца с растворами хлористого кальция. Шамовский Л. М. В сб.: Исследования по прикл. химии, М.— Л., Изд-во АН СССР, 1955, 39—49

Исследовано равновесие реакции: $MnCO_3$ (кр) + + $CaCl_2$ (р-р) $\rightleftarrows$ $MnCl_2$ (р-р) + $CaCO_3$ (кр) (1) при 100 и 200° для синтетич. углекислого марганца ($MnCO_3 \cdot {}^1/_2H_2O$) и р-ров $CaCl_2$ различной конц-ии. В р-рах $CaCl_2$ с конц-ией до 3,4 *моль/л* растворяется лишь небольшое кол-во карбоната марганца. Соотношение молярных конц-ий $[Mn^{2+}] : [Ca^{2+}] = 6{,}65 \cdot 10^{-3}$ при 100° в указанных границах постоянно. С дальнейшим повышением конц-ии $CaCl_2$ в р-ре равновесная конц-ия $MnCl_2$ резко возрастает. Так, для изотермы при 100° в р-ре $CaCl_2$ с 5,5 *моль/л* равновесная конц-ия марганца равна 79,2 *г/л*, а при 7,5 *моль/л* $CaCl_2$ достигает 146,5 *г/л*. При 200° в р-рах $CaCl_2$ с 4 *моль/л* и с 5 *моль/л* равновесная конц-ия марганца достигает соответственно 98,8 и 162 *г/л*. Резкое смещение равновесия р-ции (1) в крепких р-рах $CaCl_2$ в сторону образования $MnCl_2$ объясняется образованием прочных гидратов Ca^{2+}. Рассчитаны коэфф. активностей хлоридов кальция и марганца при различных конц-иях и вычислены значения константы р-ции (1) (0,00218) и свободной энергии (4540 *кал* при 100°). Изучена скорость р-ции (1) в избытке $CaCl_2$ с конц-ией 4—5 *моль/л*. При 100° за 8 мин. 65% карбоната марганца превращается в хлорид, за 15 мин. 85% и за 60 мин. 90%. Скорость р-ции (1) следует мономолекулярному закону. Определяющей стадией является образование промежуточного соединения — гидрооксикарбоната за счет присоединения к карбонату марганца молекул воды. Исследованы также равновесия р-ций $MgCO_3$ (кр) + $CaCl_2$ (р-р) = $MgCl_2$ (р-р) + + $CaCO_3$ (кр) при 100° и $FeCO_3$ (кр) + $CaCl_2$ (р-р) = = $FeCl_2$ (р-р) + $CaCO_3$ (кр) при 100 и 150°. Л. Ш.

77517. Гидраты газа — приближенное соответствие между теплотой образования, составом и понижением температуры равновесия «ингибиторами». Пирун (Gas hydrates — approximate relations between heat of formation, composition and equilibrium temperature lowering by «inhibitors». Pieroen A. P.), Recueil trav. chim., 1955, **74**, № 8-9, 995—1002 (англ.)

Выведено соотношение между теплотой образования гидрата газа (о термине см. РЖХим, 1955, 18199), его составом и понижением т-ры равновесия трех фаз при добавлении третьего компонента (ТК) при постоянном давлении: $\Delta T = -nRT_0^2 X(\text{тк})/\Delta H$, где n — число молей H_2O на моль гидрата, R — газовая постоянная, T_0 — т-ра равновесия в отсутствие ТК, X(тк) — молярная доля ТК в слое H_2O, ΔH — «неисправленная» теплота образования гидрата при т-ре T_0, находится по ур-нию Клаузиуса — Клапейрона из диаграммы $\ln p - 1/T$ для бинарной системы H_2O-газ. Ур-ние находится в хорошем соответствии с эксперим. данными. Н. А.

77518. Разделение ионов при кристаллизации воды. Брилл, Эндер (Separation of ions at crystallization of water. Brill R., Ender H.), Nature, 1955, **176**, № 4489, 925 (англ.)

Найдено, что при кристаллизации разб. водн. р-ра CsF в решетке льда остаются включенными не ионы F^-, как предполагалось ранее (РЖХим, 1954, 47967), а нейтральные молекулы HF: при кристаллизации половины р-ра с pH 8,0 лед имел pH 7,0, а оставшийся р-р — pH 8,5. Это согласуется с предыдущей работой одного из авторов (РЖХим, 1955, 225). Имеющиеся данные свидетельствуют о большом влиянии водородной связи на устойчивость решетки льда. В. У.

77519. Ассоциация N—H-соединений. I. В бензоле. Уайт, Килпатрик (Association of N—H compounds. I. In benzene. White Norman E., Kilpatrick Martin), J. Phys. Chem., 1955, **59**, № 10, 1044—1053 (англ.)

Исследована ассоциация азотсодержащих органич. соединений в бензольном р-ре по понижению т-ры замерзания р-ров конц-ии 0,005—0,1 *M*. Табулированы найденные значения мол. весов и коэфф. ассоциаций в зависимости от моляльности р-ра для 2-*н*-бутилбензимидазола (**I**), бензтриазола (**II**), N,N′-дифенилгуанидина (**III**), N,N′-дифенилформамидина (**IV**), 3,5-диметилпиразола (**V**), диазоаминобензола (**VI**), фенилгидразона бензальдегида (**VII**) и N-фенил-N′-*n*-толилацетамидина (**VIII**). Вычислены константы ассоциации указанных в-в. Найдено, что **I**, **II**, **VII** и **VIII** образуют линейные полимеры, **III** и **V** — линейные димеры и циклич. тримеры; **IV** и **VI** — только циклич. димеры. Полимеризация осуществляется за счет водородных связей. О. К.

77520. Коэффициент испарения жидкого калия. Нейман (Der Verdampfungskoeffizient des flüssigen Kaliums. Neumann Kurt), Z. phys. Chem. (Frankfurt), 1954, **2**, № 3-4, 215—228 (нем.)

Дан обзор работ по кинетике испарения различных жидкостей. Обсуждена возможность распространения на жидкости теории двухступенчатой конденсации паров на твердых телах — начальной адсорбции молекул пара на гранях кристаллов и последующей поверхностной диффузии (Stranski I. N., Wolff G., Z. Elektrochem, 1949, **53**, 1). Показано, что в случае такого механизма конденсации коэфф. испарения (коэфф. аккомодации) должен заметно отличаться от 1, в то время как в случае одноступенчатой конденсации следует ожидать температурной независимости коэфф. испарения, близкого к 1. Коэфф. испарения определен экспериментально для жидкого калия методом испарения в глубокий вакуум с капли, осажденной на серебряной проволоке. Кол-во испарившегося материала определялось по изменению размера капли. Коэфф. испарения α вычислялся по ур-нию Кнудсена: $-dn/dt = \alpha \cdot O \cdot p \cdot (2\pi MRT)^{-1/2}$, где $-dn/dt$ — число молей, испаряющихся за 1 сек., O — величина испаряющей поверхности, p — давление насыщ. пара при т-ре поверхности T, M — мол. вес в парообразном состоянии. Экспериментально показано, что коэфф. испарения жидкого калия близок к 1 и не зависит от т-ры; следовательно, испарение происходит в одну ступень по простейшему механизму полной неупорядоченности жидкого состояния, и атомы калия переходят непосредственно в газовую фазу из любой точки поверхности жидкости. А. Г.

77521. Механизм проникновения паров серебра, меди и ртути через твердый графит. Эдуардс, Даунинг (Mechanisms of permeation of silver, copper, and mercury gases of solid graphite walls. Edwards Russell K., Downing James H.), J. Phys. Chem., 1955, **59**, № 10, 1079—1083 (англ.)

Данные измерений эффузии Hg, Ag и Cu при т-рах выше т-ры плавления указывают на проникновение паров этих в-в через стенки графитового эффузионного тигля. Для выяснения механизма этого процесса были проведены опыты по испарению из камеры без отверстия и из камеры с отверстиями различных диаметров. В случае ртути и серебра прямые $\lg p$ (опыт.) — $-{}^2/T$ при разных диаметрах отверстия имеют одинаковый наклон и проникновение паров через графитовые стенки описывается ур-нием Кнудсена, причем параметр, подставленный вместо площади отверстия, незначительно зависит от т-ры. Рассчитана теплота испарения Ag $\Delta H_0^0 = 68{,}690$ *ккал/моль*. В опытах с Cu наклон прямых $\lg p$ (опыт.) — $1/T$ зависит от диаметра отверстия. По мнению авторов, в этом случае происходит частичное растворение Cu в графите и диффузия имеет активационный характер. Для энергии активации получено значение 20,7 *ккал*. Для Cu $\Delta H_0^0 = 80{,}400$ *ккал/моль*. Л. Б.

77522. Корреляция данных о равновесии между жидкостью и паром и их предсказание по данным о давлении паров бинарных смесей. Рао, Рао (Correlation of vapour — liquid equilibrium data and their predictions from vapour pressure data of binary mixtures. Rao V. N. Kumarkrishna, Rao M. Narasinga), Trans. Indian Inst. Chem. Engrs, 1953—1954, **6**, 105—107 (англ.)

На основании того, что по ур-ниям Бенедикта с двумя константами для бинарных смесей при эквимолекулярном соотношении компонентов ($x_1 = x_2 = 0{,}5$) константы A_{112} и A_{122} выражаются ур-ниями $A_{112} = RT \ln \gamma_1 / 0{,}75$ и $A_{122} = RT \ln \gamma_2 / 0{,}75$, где γ_1 и γ_2 — коэфф. активности компонентов, предложен метод определения данных о равновесии между жидкостью и паром по общему давлению. Метод заключается в том, что, задаваясь величиной γ_1, по найденному экспериментально давлению пара для эквимолекулярной смеси определяют γ_2, A_{112} и A_{122}. По найденным значениям констант рассчитывают давления паров для смесей другого состава, которые сравниваются с найденными экспериментально. Значения констант, обеспечивающие согласие рассчитанных и опытных величин давления пара, находят путем последовательного приближения. В. К.

77523. Фазовые равновесия в углеводородных системах. Волюметрические свойства *н*-гептана. Николс, Ример, Сейдж (Phase equilibria in hydrocarbon systems. Volumetric behavior of *n*-heptane. Nichols W. B., Reamer H. H., Sage B. H.), Industr. and Engng Chem., 1955, **47**, № 10, 2219—2221 (англ.)

Методами, описанными ранее (РЖХим, 1956, 53880), исследовано влияние давления и т-ры на молярный объем

XUM

н-гептана при давлениях до 700 *ат* в интервале т-р 4—238°. Образец *н*-гептана, очищ. фракционной перегонкой, имел при 42,8° уд. в. 42,4232 и коэфф. преломления 1,3853, что отвечает присутствию <0,05 мол. % примесей. Данные измерения молярного объема *н*-гептана табулированы представлены в виде графиков. Ю. Т.

77524. **Исследование равновесия жидкости и пара в системе аргон — азот. II. Фастовский В. Г., Петровский Ю. В.,** Ж. физ. химии, 1956, **30**, № 1, 76—78

Изучено фазовое равновесие жидкости и пара в системе аргон — азот при давл. 912, 1520, 2280 и 3040 *мм* рт. ст. (1,2; 2,0; 3,0 и 4,0 *ата*). Имеет место линейная зависимость между lg p и $1/T$. Получены данные о равновесных составах жидкости и пара и соответствующих им т-рах для 5 различных смесей (90,4; 73,1; 55,5; 36,8 и 22,1 мол. % Ar). На основании экспериментально установленной зависимости т-ры кипения от состава жидкости $T = \varphi(x)$ вычислены составы равновесного пара, с которыми сопоставлены опытные данные; хорошее совпадение расчетных и опытных значений делает возможным применение ур-ния Ван-Лаара с коэфф., значения которых приведены для 4 исследованных давлений. Представленные данные позволяют построить x — y-диаграммы (y — состав в паре, мол. % Ar), необходимые для расчета ректификационной аппаратуры. Эксперим. установка, а также методика работы и расчетов описаны в предыдущем сообщении (РЖХим, 1956, 42596). В. У.

77525. **Равновесие жидкость — пар. Рао, Мурти, Рао** (Vapour—liquid equilibria. Rao K. V. Kurmanadha, Murty P. Satyanaryana, Rao C. Venkata), Trans. Indian. Inst. Chem. Engrs, 1953—1954, **6**, 121—128 (англ.)

Получены диаграммы давление пара — состав для 60 и 70° и т-ра кипения — состав при 760 *мм* рт. ст. системы метилэтилкетон — трихлорэтилен. Эксперим. данные и вычисленные коэфф. активности компонентов табулированы и представлены графически. Приведены графики показатель преломления — состав, по которым анализировались смеси. Результаты показывают, что исследованная система близка к идеальной. Рассмотрена приложимость ур-ний Ван-Лаара и Маргулеса. И. Р.

77526. **Бинарная система этилбензол — стирол. Равновесие жидкость — пар при 30, 60, 90 и 120°, определенное динамическим методом, и теплоты смешения при 20°. Юнгханс, Вебер** (Das binäre System Äthylbenzol — Styrol. Dampf — Flüssigkeit-Gleichgewichte bei 30, 60, 90 und 120° C nach einer Mitführungsmethode und Mischungswärmen bei 20° C. Junghans Werner, Weber Ulrich, von), J. prakt. Chem., 1955, **2**, № 5-6, 265—273 (нем.)

Исследовано динамич. методом равновесие между жидкостью и паром в системе этилбензол (**I**) — стирол (**II**) при 30, 60, 90 и 120°. В качестве газа-носителя применялся водород. Подробно описан метод. Состав смесей определялся по показателю преломления. Эксперим. данные показывают, что система **I** — **II** в первом приближении может рассматриваться как идеальная, а во втором приближении — как регулярная. Коэфф. относительной летучести (α) выражается ур-нием $\alpha = P_1^0 / P_2^0 \exp A(1-2x)^2 / RT$, где P_1^0 и P_2^0 — давление насыщ. паров компонентов и $A = 11,5$ *кал/моль*. Результаты определений теплот смешения в калориметре объемом 200 *мл* при 20° показали, что теплоты смешения малы по абс. величине. В. К.

77527. **Исследование равновесия пар — жидкость с применением радиоактивных индикаторов. Система углекислота — сероводород — углекислый натрий — двууглекислый натрий — сернистый натрий — вода. Мей, Бабб** (Vapor — liquid equilibria by radioactive tracer techniques. System carbon dioxide — hydrogen sulfide — sodium carbonate — sodium dicarbonate— sodium sulfide — water. Mai K. L., Babb A. L.), Industr. and Engng Chem., 1955, **47**, № 9, Part I, 1749—1757 (англ.)

Определены константы равновесия р-ций $Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O \rightleftarrows 2NaHCO_3$ (1) и $NaHS + CO_2 + H_2O \rightleftarrows NaHCO_3 + H_2S$ (2) для т-р 20, 65, 50 и 65°. Состав жидкой фазы определялся измерением pH и электропроводности с помощью диаграммы для тройных р-ров, построенной по данным для р-ров известного состава. Состав газовой фазы определялся путем измерения общего давления, вычисления давления водяного пара по закону Рауля и вычисления парц. давления H_2S по данным измерения радиоактивности газа (в р-р пропускался H_2S, меченный изотопом S^{35}). Полученные данные приводятся в следующем порядке: р-ция; область конц-ий; константа равновесия в зависимости от конц-ии C и абс. т-ры; теплота р-ции в *ккал/моль*: (1); 0,01—0,50 н.; $2,984\cdot10^{-5}\cdot C^{-0,128} \exp(2586/T)$; 5,12 (1); 0,50—2,00 н.; $1,591\cdot10^{-5}\, C^{-0,362} \exp(2729/T)$; 5,40 (2); 0,10—1,00 н.; $9,746\cdot10^{-4}\cdot C^{0,125} \exp(2275/T)$; 4,51. Б. А.

77528. **Об аномалиях, обнаруживаемых при перегонке смесей, образующих трехкомпонентные отрицательно-положительные азеотропы и зеотропы. I. Свентославский В., Тромбчинский В.,** Бюл. Польской АН, Отд. 3, 1955, **3**, вып. 6, 331—335

Изучены свойства трехкомпонентного положительно-отрицательного седлового азеотропа, образованного уксусной к-той, пиридином и нормальным октаном. Этот азеотроп относится к обнаруженному недавно новому типу седловых положительно-отрицательных азеотропов, образующихся слабой органич. к-той, слабым органич. основанием и одним из углеводородов. Установлено, что изученный азеотроп характеризуется сходными свойствами с седловым азеотропом, образованным хлороформом, ацетоном и метанолом. С. Б.

77529. **Равновесие жидкость — пар неидеальных растворов. Изучение тройной системы ацетон — четыреххлористый углерод — трихлорэтилен при 760 *мм* рт. ст. Ачария, Рао** (Vapour liquid equilibria of non-ideal solutions. Study of acetone-carbontetrachloride-trichloroethylene ternary system at 760 *мм* Hg. Acharya M. V. R., Rao C. V.), Trans. Indian Inst. Chem. Engrs, 1953—1954, **6**, 137—152 (англ.)

Изучены равновесный состав жидкости и пара в зависимости от т-ры для системы ацетон — четыреххлористый углерод — трихлорэтилен при 760 *мм* рт. ст. Эксперим. данные и вычисленные коэфф. активности (γ) компонентов табулированы и представлены графически. Тройных азеотропов не обнаружено. Все значения γ трихлорэтилена ниже единицы. Показано, что равновесные данные тройной системы (ТС) можно вычислить при помощи ур-ния Маргулеса в форме, применявшейся Волом (Wohl Kurt, Trans. Amer. Inst Chem. Engrs, 1946, **42**, 215). Табулированы и представлены графически значения плотности и показателя преломления ТС в зависимости от состава, по которым производился анализ смесей. И. Р.

77530. **Эмпирический метод построения кривых критических параметров для бинарных смесей углеводородов. Тревиссой** (Un metodo empirico per la determinazione della curva critica delle miscele binarie d'idrocarburi. Trevissoi Carlo), Boll. scient. Fac. chim. industr. Bologna, 1953, **11**, № 1, 1—14 (итал.)

77531. **Система этан—этилен—ацетилен. Данные равновесия пар — жидкость при —37,2, —17,8 и 4,4°. Хоган, Нелсон, Хансон, Сайнс** (Ethane-ethylene-acetylene system. Vapor-liquid equilibrium data at — 35°, 0°, and 40° F. Hogan R. J., Nelson W. T., Hanson G. H., Cines M. R.), Industr. and Engng Chem., 1955, **47**, № 10, 2210—2215 (англ.)

В аппаратуре типа качающейся бомбы изучены равно-

XUM

весия пар — жидкость в системе этан (I) — этилен (II) — ацетилен (III) при —37,2, —17,8 и 4,4°. Данные равновесия в системе I—II при —17,8° и 19,2 *ата* согласуются с результатами, полученными при изучении равновесия в аппаратуре с циркуляцией газов. При —17,8° в системе II—III образуется азеотропная смесь при конц-ии III 3—8% и давл. 27,2 *ата*. Состав азеотропной смеси I—III при —37,2 и —17,8° отвечает более 30% III. В тройной системе I—II—III во всем исследованном интервале составов конц-ии II и III в парообразной фазе больше, чем в жидкой. III при конц-иях от 10 до 15% является самым летучим компонентом. Эксперим. данные табулированы и приведены в виде графиков. Ю. Т.

77532. Равновесие жидкость — пар. XIII. Фазовое равновесие в системе вода — *н*-бутиловый спирт — *н*-бутилацетат. Пик, Фрид, Гала, Вилим (Rovnováha kapalina — pára. XIII. Fázové rovnováhy v systému voda — *n*-butanol — *n*-butylacetat. Pick Jiří, Fried Vojtěch, Hála Eduard, Vilím Otakar), Chem. listy, 1955, **49**, № 8, 1112—1116 (чеш.); Сб. чехосл. хим. работ, 1956, **21**, № 1, 49—54 (нем.; рез. русс.)

Изучено равновесие в трехкомпонентной системе H_2O-*н*-бутиловый спирт (I) — *н*-бутилацетат (II), для которой характерна частичная взаимная растворимость компонентов H_2O — I и H_2O — II. Растворимость H_2O в бинарной системе I—II определялась визуально-политермич. методом. На основании полученных результатов построена диаграмма растворимости тройной системы. Эбуллиометрич. методом получена изобарич. диаграмма растворимости и определены конноды. Для гомог. области тройной системы определено равновесие жидкость — пар с помощью ур-ний Ван-Лаара третьего порядка, константы которых определены экспериментально. Сообщение XII см. РЖХим, 1955, 31220. Vladimír Kaena

77533. Исследование хода кривой давления пара водных трехкомпонентных растворов. II. Сарновский, Зыгадло, Сценская. III. Часть интерпретационная. Сарновский, Барановский, Зыгадло (Badania nad przebiegiem prężności par roztworów wodnych trójskładnikowych. II. Sarnowski M., Zygadło J., Scieńska I. III. Część interpretacyjina. Sarnowski M., Baranowski B., Zygadło J.), Przem. chem., 1955, **11**, № 8, 422—425; 425—430 (польск.; рез. русс., англ.)

II. Методом, описанным ранее (сообщение I, РЖХим, 1956, 46327), качественно исследовано изменение давления пара ΔP в тройных системах: $CaCl_2$ — $CO(NH_2)_2$ — H_2O, $Mg(NO_3)_2$ — $CO(NH_2)_2$ — H_2O, $CaBr_2$ — $CO(NH_2)_2$ — H_2O и $LiBr$ — $CO(NH_2)_2$ — H_2O при $20 \pm 0,01°$. Наблюдения проводились в течение 5—11 суток. Для конц. р-ров электролитов (33,1% $CaCl_2$, 37,6% $Mg(NO_3)_2$, 50,1% $CaBr_2$ и 46,9% $LiBr$) при добавлении $CO(NH_2)_2$ P повышается и проходит через максимум. В менее конц. р-рах солей с добавлением $CO(NH_2)_2$ имеет место линейное понижение P.

III. Рассмотрены современные теории, объясняющие явления высаливания и повышения растворимости в-в в р-рах электролитов. Не согласующиеся с законом Рауля свойства систем объяснены образованием в р-ре молекул двойных солей или комплексных ионов. Е. Б.

77534. Теория плавления и пределы текучести. Арёсте (Theory of melting and yield strengths. Aroeste Henry), Phys. Rev., 1955, **97**, № 6, 1723—1724 (англ.)

Теория плавления Фюрта (Fürth R., Philos. Mag., 1949, 40, 1227) применена к расчету предела текучести идеального монокристалла. Вычисление энергии образования круговой дислокации радиуса R и шириной ζ приводит, согласно теории Фюрта, к выражению $2R \cong 6 \cdot b\lambda / Q$, где b — вектор Бюргерса, λ и Q — теплоты сублимации и плавления. Отсюда следует соотношение для крит. напряжения растекания (КНР), пригодное вообще вплоть до абс. нуля. Значения КНР из этого соотношения примерно на порядок больше опытных величин для кристаллов Zn, Cd и NaCl при низких т-рах. Расхождение зависит от неоднородности реальных кристаллов. Кроме того, механизм плавления связан не только с размерами блоков, но и с расстоянием их друг от друга. Поэтому ф-ла Фюрта должна быть заменена выражением $2R \cong 6 \cdot (\zeta / 2) \lambda / Q$, откуда следует уменьшение величины КНР. Л. Р.

77535. До- и послекритическая область однокомпонентных систем. VIII. Температурный интервал докритической области. Кренглевский (Obszar przedi pokrytyczny układów jednoskładnikowych. VIII. Wielkość obszaru prsedkrytycznego cieczy. Kręglewski Aleksander), Roczn. chem., 1955, **29**, № 1, 95—106 (польск.; рез. англ.)

Микрофотометрическим методом измерена разность плотности жидкой и газовой фазы ($\Delta\rho$) в крит. области при нагревании и охлаждении. Вид кривой, выражающей зависимость $\Delta\rho$ от т-ры, одинаков для исследованных пропилена, пропана, *н*-пентана, *н*-октана, хлористого метила и сернистого ангидрида. Докритич. область существует, по мнению автора, от начала предкритич. области T_p (Świętoslawski W., Kręglewski A., Roczn. chem. 1952, **26**, 433) до T_k. При т-рах выше T_p заметную роль начинает играть взаимная растворимость фаз. При т-ре T_k теплоемкость C_v имеет минимум и не зависит от эффектов, связанных с действием силы тяжести. Часть VII см. РЖХим, 1955, 18285. А. Л.

77536. Полиморфное фазовое превращение $BaCa_2(C_2H_5CO_2)_6$. Сэки, Момотани, Накацу, Осима (Polymorphic phase transition of barium-dicalcium propionate $BaCa_2(C_2H_5CO_2)_6$. Seki Syûzô, Momotani Masanobu, Nakatsu Kazumi, Ôshima Teruo), Bull. Chem. Soc. Japan, 1955, **28**, № 6, 411—416 (англ.)

Для выяснения механизма фазового превращения (ФП) $BaCa_2(C_2H_5CO_2)_6$ (I) предпринято термохим. и дилатометрич. исследование чистого I и смешанных кристаллов I с $PbCa_2(C_2H_5CO_2)_6$ (II). Дифференциальным термич. анализом установлено наличие ФП I при —6°. В калориметре, описанном ранее (Nitta I и др., Proc. Japan. Acad., 1950, **26**, № 9, 25), измерена теплоемкость (C_p) I и смешанных кристаллов I с II в области ФП при нагревании и охлаждении. Термич. расширение измерено с помощью дилатометра в тех же интервалах т-р. Для I теплота ФП равна 1743 *кал/моль*, энтропия ФП 6,5—7,00 энтр. ед., а объемное изменение 9,07 *см³/моль*. По мере увеличения содержания Pb в смешанных кристаллах энтропия и теплота ФП становятся все меньше, и характер изменения C_p при охлаждении и нагревании не всегда совпадает. По мнению авторов, ФП связано с переходом I в куб. модификацию с 6 метильными группами, окружающими атом Ba. В тетрагональных смешанных кристаллах I со II состава 1 : 1 медленно происходит ФП при 160°. Ю. Т.

77537. Образование центров кристаллизации свинца, обладающих преимущественной ориентацией. Атуотер, Чалмерс (Nucleation of lead with preferred orientation. Atwater H. A., Chalmers B.), J. Appl. Phys., 1955, **26**, № 7, 918—919 (англ.)

При затвердевании расплава свинца высокой чистоты (до 99,99% Pb) в графитовом тигле, покрытом изнутри колл. графитом и подогреваемом снаружи, на поверхности образуется твердая фаза в виде пластинки толщиной ~ 1 *мм* с дендритами, направленными внутрь расплава. При полном затвердевании получается монокристалл Pb, наружная поверхность которого всегда совпадает с плоскостью (111) кристалла, даже если при застывании тигель наклонить на 5° и если расплав перегреть на 100° выше точки затвердевания. Для образования зародышей требуется переохлаждение $< 0,5°$. Аналогичные опыты

XUM

с Pb меньшей чистоты показали, что при затвердевании образуется поликристаллич. твердая фаза с игольчатой поверхностью, где индивидуальные зерна не имеют определенной ориентировки. Л. Р.

77538. Кристаллизация хромата серебра. Говард, Нанколлас (Crystallization of silver chromate. Howard J. R., Nancollas G. H.), Nature, 1955, **176**, № 4487, 833—834 (англ.)

В процессе кристаллизации хромата серебра (I) из пересыщ. р-ров наблюдается индукционный период (ИП), длительность которого зависит от степени загрязненности р-ров. Предполагается, что загрязнениями являются продукты гидролиза I: $HCrO_4^-$, AgOH, Ag_2OH^+. Адсорбированные на растущих кристаллах примеси сильно увеличивают ИП. При использовании свежеприготовленной затравочной суспензии ИП не наблюдался. Мерой скорости кристаллизации I является изменение проводимости р-ра. Скорость кристаллизации I описывается ур-нием — $dm/dt = k(p - p_0)^3$, где k — постоянная, $p = \{[Ag^+]^2 [CrO_4^{2-}]\}^{1/3}$, p — растворимость I. Механизм процесса представляется как одновременное появление двух ионов Ag^+ и иона CrO_4^{2-} на гидратированном монослое, адсорбированном на поверхности кристаллов. При избытке ионов CrO_4^{2-} скорость кристаллизации замедляется. Методика исследования описана ранее (РЖХим, 1956, 25101). М. Ж.

77539. О величине наименьшего давления, препятствующего кипению. Пинтер (Über den kleinsten, das Sieden verhindernden Druck. Pinter Tomislav), Naturwissenschaften, 1955, **42**, № 22, 602 (нем.)

Рассмотрены условия термодинамич. равновесия в моновариантной однокомпонентной 2-фазной системе и равновесие в этой же системе при крит. т-ре. Приведен анализ ур-ния $p = P\exp(-\Delta F/\omega)$, где p — наименьшее препятствующее кипению давление, P — давление сосуществующей парообразной фазы, ΔF — разница свободных молярных энергий жидкости и пара, ω — свободная молярная поверхностная энергия (стремящаяся с приближением к крит. т-ре к нулевому значению). Показано, что в случае равновесия в 2-фазной системе ($\Delta F = 0$) при $T < T_{кр.} = \text{const}$ величина $p = P$. В крит. точке $[\Delta F < 0$ и $T = T_{(кр.)} = \text{const}]$ при $\omega = 0$ величина $p = \infty$. С. Б.

77540. Скорость испарения воды через монослои жирных кислот. Арчер, Ла-Мер (The rate of evaporation of water through fatty acid monolayers. Archer Robert James, La Mer Victor K.), J. Phys. Chem., 1955, **59**, № 3, 200—208 (англ.)

Влияние монослоев предельных жирных к-т C_{17}, C_{18}, C_{19} и C_{20} на скорость испарения воды изучалось путем измерения скорости абсорбции водяного пара твердым осушителем, помещаемым над поверхностью воды. По опытным данным вычислялось уд. сопротивление монослоя r испарению, равное обратной уд. константе скорости конденсации через пленку. Установлена значительная роль загрязнений, исказивших результаты других авторов. Величина r представлена как функция поверхностного давления монослоя P, длины углеводородной цепи n, фазы монослоя, состава субфазы и т-ры поверхности. Для жидкой поверхностной фазы r не зависит от P и от pH субфазы, причем $\ln r$ есть линейная функция n. Для твердой поверхностной фазы над щел. субфазой, содержащей ионы Ca, $\ln r$ есть линейная функция P и n. Показано, что $\ln r$ для жидкой фазы монослоев к-ты C_{19} есть линейная функция $1/T$, откуда следует связь r с энергетич. барьером вида $r = C \cdot \exp(E/RT)$, где C — функция т-ры, E — энергия активации для конденсации. Из опыта для к-ты C_{19} следует $E = 14595$ *кал/моль*. Дана теория энергетич. барьера, основанная на представлениях о строении монослоев, содержащих свободные участки, через которые проникают молекулы воды. Вычисленные значения энергии активации хорошо сходятся с опытными величинами. Исследованные монослои снижают скорость испарения воды в $\sim 10^4$ раз. Л. Р.

77541. Об образовании пузырьков в полярных жидкостях. Ота, Такэо (有極性液體に於ける泡の形成. 太田時男, 竹生信), 物性論研究, Буссэйрон кэнкю, 1955, № 85, 26—35 (япон.; рез. англ.)

В связи с анализом работы «пузырьковой» камеры (РЖФиз, 1954, 3522) развита теория образования ионизированных пузырьков с учетом влияния, помимо поверхностного натяжения, также электрических дипольных и квадрупольных моментов молекулы бомбардируемой ядерными частицами жидкости. Выводы теории применены к воде, ацетону, этиловому спирту и этиловому эфиру при т-ре $\sim 100°$. В. Л.

77542. Измерение хода температуры в процессе расширения воздуха, насыщенного водяным паром. Маусхарт, Поллерман (Messung des Temperaturverlaufs während der Expansion wasserdampfgesättigter Luft. Maushart R., Pollerman M.), Z. Elektrochem., 1955, **59**, № 5, 455—460 (нем.)

Ход т-ры в процессе расширения воздуха определен по изменению сопротивления тонкой платиновой проволоки, натянутой вдоль оси камеры. Инертность измерительной проволоки и связанные с этим искажения значений т-ры устранялись проведением измерений с проволоками различной толщины и экстраполяцией показаний до нулевой толщины. Конденсация воды на проволоке при пересыщении в камере устранена перегревом проволоки на 30° по сравнению с окружающей средой. Показано, что при расширении сухого воздуха т-ра изменяется адиабатически; после расширения она остается постоянной на время, большее длительности расширения. У насыщ. водяным паром воздуха т-ра понижается медленнее, достигает при относительном расширении $\varepsilon = 1{,}42$ минимума и затем опять повышается. Из этой кривой рассчитано истинное пересыщение в камере (S) как функция ε или времени. Кривая $S = f(\varepsilon)$ имеет такой же ход, как и теоретическая (Mason B. J., Proc. Phys. Soc., 1951, **B 64**, part 9, № 381 b). Данные $S = f(t)$ использованы для расчета увеличения среднего радиуса капель со временем; результаты хорошо согласуются с измерениями (Bagge E. и др., Z. angew. Phys., 1951, **3**, 201) и теорией (Becker R., Döring W., Ann. Physik., 1935, **24**, 719). Ю. Т.

77543. Абсорбция пузырьков воздуха водой. Пиккар (Absorption des bulles d'air par l'eau. Piccard A.), Helv. phys. acta, 1955, **28**, № 4, 307 (франц.)

Дано объяснение выделения пузырьков воздуха из воды при вытекании ее из трубы. По мнению автора, воздух маленьких пузырьков растворяется в воде и диффундирует к большим пузырькам, которые и выделяются. Н. К.

77544. Влияние скорости охлаждения на предельное пересыщение. Шлыков А. В., Горбачев С. В., Ж. физ. химии, 1955, **29**, № 6, 1027—1030

В продолжение ранее опубликованной работы (РЖХим, 1956, 42611) изучено влияние скорости охлаждения (v) на т-ру кристаллизации (ТК) 8,78 *Мл* р-ров KNO_3. Величина v регулировалась путем установления различных т-р (t_1) в термостате, в который помещался сосуд с ампулами р-ра KNO_3, предварительно нагретыми до т-ры (t_2) более высокой, чем ТК. Авторы установили, что величина ТК р-ра не зависит от t_2, а лишь от t_1. Средняя ТК (29,6°) из 500 измерений, проведенных при $t_2 = 100°$ и $t_1 = 10°$, оказалась одинаковой со средней ТК (29,6°) из 500 измерений, проведенных при $t_2 = 33$—$34°$ и $t_1 = 10°$. Средняя ТК (30,5°) из 500 измерений при $t_2 = 100°$ и $t_1 = 25°$ оказалась одинаковой со средней ТК (30,5°) из 500 измерений при $t_2 = 33$—$34°$ и $t_1 = 25°$. Авторы приходят к заключению, что при самопроиз-

вольной кристаллизации соли из пересыщ. р-ра величина ТК, а следовательно, и величина предельного пересыщения определяются величиной v р-ра, находящегося в состоянии пересыщения. Этот факт, по мнению авторов, находится в соответствии с ранее развитыми взглядами на механизм зарождения центров кристаллизации (Горбачев С. В., Исследование явлений возникновения новой фазы. Диссертация, М, 1941). Н. Х.

77545. О диффузии в β-фазе системы серебро — цинк. Хейман, Ломан (Über die Diffusion in der β-Phase des Systems Silber — Zink. Heumann Theo, Lohmann Paul), Z. Elektrochem., 1955, **59**, № 9, 849—860 (нем.)

Изучено поведение β-фазы в системе Ag — Zn и показано, что диффузия, охватывающая гетерог. области (α + β) и (β + γ), является определяющим процессом. Установлено, что конц-ии на границах фаз совпадают с равновесными конц-иями на диаграмме состояния. Общий коэфф. диффузии (КД) в пределах гомог. области β-фазы сильно возрастает с увеличением содержания Zn. Рассчитаны КД для Ag и Zn и показано, что подвижность атомов Zn в β-фазе в 3—4 раза больше подвижности атомов Ag. С применением изотопов Ag^{110} определены коэфф. самодиффузии Ag в β-фазе (с 47,6% Zn) при 400, 470 и 610° соответственно $0{,}89\cdot10^{-8}$, $2{,}95\cdot10^{-8}$ и $20{,}5\cdot10^{-8}$ *см²* *сек*$^{-1}$. Отмечена необычайно высокая подвижность атомов Ag и Zn в β-фазе, что находит свое выражение в низких значениях энергии активации. Даны ур-ния для расчета диффузии в β-фазе и показана их связь с ур-ниями Даркена. Ю. Т.

77546. Термографическое определение теплот фазовых превращений. Берг Л. Г., Тр. 1-го совещания по термографии. Казань, 1953. М.— Л., Изд-во АН СССР, 1955, 59—66

Для определения теплоты фазового перехода предложен метод сопоставления двух эффектов на одной термограмме при одинаковых условиях теплопередачи в моменты обоих эффектов. Л. Р.

77547. Применение термографического метода к исследованию горючих сланцев. Климов Б. К., Казаков Е. И., Луцковская Н. Л., Тр. 1-го совещания по термографии. Казань, 1953. М.— Л., Изд-во АН СССР, 1955, 148—153

С помощью дифференциального термографич. метода проведены систематич. исследования горючих сланцев (I) в процессе их термич. разложения. Исследования велись на приборе Курнакова с применением кварцевого чехла для защиты термопары от науглероживания. Показано, что I с различными генетич. характеристиками (общесыртовский, азербайджанский, диктионемовый и кукерситный) дают резко отличающиеся друг от друга термограммы, тогда как однотипные I, взятые из разных мест (различные промышленные и пластово-дифференциальные пробы кукерситного сланца), дают термограммы, сходные между собой и характерные для данного типа I. Установлено, что основной минер. примесью, влияющей на процесс термич. разложения кукерситного сланца, является $CaCO_3$. Результаты исследования показывают, что термографич. метод с успехом может быть применен для изучения природы и свойств I. Ю. З.

77548. Применение послойного термографирования для выяснения генезиса железных руд. Кауроковский В. И., Тр. 1-го совещания по термографии. Казань, 1953. М.— Л., Изд-во АН СССР, 1955, 211—218

Для изучения процесса окисления сидерита (I) и установления генетич. связи бурых железняков (II) с I впервые применен метод послойного анализа. Последовательное исследование ярко выраженных зон I позволяет использовать данные термографии для выяснения процесса минералообразования. Окисление I приводит к образованию гидрата окиси железа, характеризующегося своеобразной формой термограмм. Такие термограммы, характерные для основной массы рудных залежей II, получены впервые и названы автором гидродвугетитовыми. Показана зависимость термографич. характеристики II от времени их образования. Формирование II при окислении I характеризуется наличием явления рекалесценции. Изменение геометрич. формы термограмм, наличие температурного эффекта при термич. диссоциации II, а также явление рекалесценции являются характерными термографич. данными для диагностики II и могут быть использованы как поисковые признаки железных руд. Ю. С.

77549. К вопросу о термографической характеристике сидеритов. Кауроковский В. И., Тр. 1-го совещания по термографии. Казань, 1953. М.— Л., Изд-во АН СССР, 1955, 205—210

Термографическим методом с использованием микроскопич. данных изучен процесс термич. диссоциации сидеритов (I) и их смесей. Анализом I при нагревании в атмосфере воздуха и в видоизмененном сосудике Степанова установлено, что диссоциация их происходит ступенчато. Получены термограммы, характеризующиеся переломами дифференциальных кривых. Природа указанных переломов трактуется автором как результат ступенчатой диссоциации I. Исследованием микроструктуры образцов I в сопоставлении с термографич. данными показано, что ступенчатая диссоциация I обусловлена их поликристаллич. структурой. Экспериментально установлена зависимость т-ры диссоциации I от их кристаллич. структуры. Ю. С.

77550. Применение термографии к исследованию процесса обжига доломита. Берг Л. Г., Ганелина С. Г., Тр. 1-го совещания по термографии. Казань, 1953. М.— Л., Изд-во АН СССР, 1955, 192—199

Более подробное сообщение о работе, опубликованной ранее (РЖХим, 1956, 58639). Ю. З.

77551. О способе двух растворителей. Крупаткин И. Л., Ж. общ. химии, 1955, **25**, № 12, 2189—2198

Система антипирин (I) — салициловая к-та (II) исследована способом двух р-рителей по изотермам расслаиваемости в H_2O (III) и в бензине (IV). I и II при молекулярном соотношении 1 : 1 образуют салипирин (V). Обычным политермич. методом исследована расслаиваемость тройных систем I—II—III и I—II—IV. Изотермы растворимости для I—II—III представляют собой замкнутые кривые, концентрически уменьшающиеся при повышении т-ры. В системе осуществляется верхняя тройная точка, лежащая при 170° и соответствующая составу 18% I, 22% II, 60% III. При 100—110° минимумы взаимной растворимости III и смесей I и II лежат в разрезе, соответствующем составу V, но при повышении т-ры отклоняются в сторону больших конц-ий II. Двойная система II—III имеет нестабильное расслаивание; в тройной системе гомогенизация производится I. Исследование условно двойной системы I—IV показало, что в системе должна осуществиться верхняя крит. точка, не достигнутая в эксперименте ввиду ее расположения при высоких т-рах. Система I—IV гомогенизируется II. Поверхность равновесия на треугольной диаграмме системы I—II—IV имеет максимум взаимной растворимости V и IV. Синклинальное сингулярное ребро, проходящее через максимумы, приходится на состав V. Сингулярное ребро делит систему на две тройные системы: V—I—IV и V—II—IV. В V—I—IV объем расслаивания соединяет плоскости разрывов растворимости IV—I и IV—V. В V—II—IV расслаивание двойной системы IV—V гомогенизируется II. Р-рители разной полярности качественно изменяют характер растворимости системы I—II. Тройная система с верхней тройной крит. точкой (для III) преобразуется в тройную систему с синклиналью (для IV). В случае растворения в III возможность образования сольватационных соединений отразилась на изотермах расслаиваемости в виде минимумов растворимости. В случае IV образование ассоциационных соединений отразилось в виде сингулярного ребра. V связан в прочный

ХИМ

комплекс, а **II** в смесях с **V** сильно диссоциирует в неполярной среде. Автор считает, что способ двух р-рителей (полярного и неполярного) достаточен для решения основных задач по расслаиваемости. В. Ф.

77552. Растворимость водорода и трития в палладиевой черни. Фавро, Паттерсон, Рандалл, Самон (The solubility of hydrogen and tritium in palladium black. Favreau R. L., Patterson R. E., Randall D., Salmon O. N.), U. S. Atomic Energy Comm. Repts, 1954, KAPL-1036, 21 pp. (англ.)

В интервале т-р 200—400° и в области давлений $P < {}^1/_2$ *атм* измерены растворимости (S) водорода и трития в палладиевой черни. Дано детальное описание применявшейся методики. При постоянной т-ре зависимость величины S водорода и трития от равновесного давления P выражается ур-нием типа $S = K\sqrt{P}$, где K — константа. $\lg K_{H_2} = -1{,}51707 + 437{,}249 / T$ для водорода и $\lg K_{T_2} = -1{,}09855 + 103{,}901 / T$ для трития. Найдены значения теплот растворения $\Delta H_S\ (H_2) = -4000 \pm 110$ *кал/моль*, $\Delta H_S\ (T_2) = -950 \pm 300$ *кал/моль*. Н. Х.

77553. Кривые ликвидуса для электролита, применяемого при получении алюминия. I. Криолит — глинозем. Филлипс, Синглтон, Холлингсхед (Liquidus curves for aluminum cell electrolyte. I. Cryolite-alumina. Phillips N. W. F., Singleton R. H., Hollingshead E. A.), J. Electrochem. Soc., 1955, **102**, № 11, 648—649 (англ.)

Получены данные по кривой плавкости системы криолит—глинозем (до 16% Al_2O_3). Т. зам. криолита $1009 \pm 1°$, эвтектич. точка 962° при 10 вес.% Al_2O_3. Расплав с 16% Al_2O_3 плавится при 1050°. Для сплавов с содержанием $Al_2O_3 > 10\%$ остановок на кривых охлаждения не наблюдалось I, и в этих случаях использовался визуальный метод наблюдения. Л. Р.

77554. К вопросу о влиянии минерализаторов на температуру плавления, кристаллизационную способность и вязкость в системе диопсид — анортит. Никольская Т. Л., Уч. зап. ЛГУ, 1955, № 188, 129—146

Выяснялось влияние фтористого кальция — минерализатора (Гинзберг А. С., Уч. зап. Ленингр. пед. ин-та, 1939, XVI) — на т-ру плавления, кристаллизационную способность и вязкость в системе диопсид (Д) — анортит (А). Изучены расплавы: чистый Д (**I**); 80 вес. % Д + +20 вес. % А, эвтектика 58 вес. % Д + 42 вес. % А (**II**), 50 вес. % Д + 50 вес. % А (**III**) и с добавками 1, 2 и 4 вес. % CaF_2. Т-ра кристаллизации определялась микроскопически по появлению первой кристаллич. фазы в сплавах, выдержанных при различных т-рах в интервале 1200—1400° и затем закаленных в воде или ртути. Прибавление CaF_2 снижает т-ру плавления расплавов, не изменяя их оптич. свойств. CaF_2 вызывает кристаллизацию расплавов **II**, **III**, которые в отсутствие минерализатора образуют стекла, а также увеличивает размер кристаллов, выделяющихся из расплава **I**; при этом малые добавки оказывают более заметное действие. Кривые зависимости вязкости от т-ры становятся более пологими по мере увеличения содержания Д в расплавах. Изоликвиды вязкости (Куманин К. Г. и др., Тр. Лензавода опт. ст. сб. раб., 1939, № 1, 71), построенные для всех смесей (и с добавками CaF_2), представляют из себя кривые с максимумом, отвечающим эвтектич. составу. Добавки 1 и 4 вес. % CaF_2 наиболее понижают вязкость расплавов **I** и **II**. По мнению автора, CaF_2 уменьшает стойкость молекулярных группировок в расплавах. И. С.

77555. Комплексообразование и обменное разложение во взаимной системе из титанатов и фторидов натрия и калия. Шолохович М. Л., Ж. общ. химии, 1955, **25**, № 10, 1900—1907

Сплавлением TiO_2 с карбонатами щел. металлов при 1200° получены Na_2TiO_3 (**I**), т. пл. 1025° и K_2TiO_3 (**II**), т. пл. 826°. Визуально-политермич. методом изучена диаграмма плавкости взаимной системы Na, K || TiO_3, F, причем установлено образование $Na_2TiO_3 \cdot K_2TiO_3$ (**III**) и $3Na_2TiO_3 \cdot 2NaF$ (**IV**), конгруэнтно плавящихся при 906 и 899°, соответственно. Установлено, что поверхность кристаллизации системы Na, K || TiO_3, F состоит из 6 полей кристаллизации: NaF, KF, **I**, **II**, **III** и **IV**, тройной эвтектики при 682° и переходных точек при 826, 782 и 682°. Полученные данные подтверждают высказанное ранее (РЖХим, 1955, 5284) замечание о различии в хим. свойствах солей натрия и калия. Ю. Т.

77556. Обменное разложение в отсутствие растворителя. Взаимная система из сульфатов и метаборатов лития и калия. Бергман А. Г., Кислова А. И., Посыпайко В. И., Ж. общ. химии, 1955, **25**, № 10, 1890—1899

Визуально-политермическим методом плавкости изучена тройная взаимная система Li, K || SO_4, BO_2. Установлено наличие 6 полей кристаллизации: K_2SO_4, комплекса $Li_2SO_4 \cdot K_2SO_4$; Li_2SO_4; $Li_2(BO_2)_2$; комплекса, $3Li_2SO_4 \cdot 2LiBO_2$ и $K_2(BO_2)_2$. Найдены тройные эвтектики при 525, 726 и 570°, двойные перевальные эвтектики при 730 и 750° и переходная нонвариантная точка при 718°. Поле конгруэнтно плавящегося соединения $Li_2SO_4 \cdot K_2SO_4$ глубоко внедряется в систему, занимая площадь в 14,9%, в отличие от соответствующего вольфраматного комплекса (РЖХим, 1956, 380). Установлено, что комплексообразование в системе Li, K || SO_4, BO_2 имеет резко выраженный характер, преобладая над р-цией обмена. Система классифицирована как адиагональная с подчиненной диагональю. Ю. Т.

77557. Растворимость труднорастворимых солей в воде. Часть 4. Растворимость хлорида закиси ртути при 25°. Драй, Гледхилл (The solubilities of sparingly soluble salts in water. Part 4. The solubility of mercurous chloride at 25° C. Dry M. E., Gledhill J. A.), Trans. Faraday Soc., 1955, **51**, № 8, 1119—1124 (англ.)

Измерены уд. электропроводность (ρ), pH и общее содержание ртути насыщ. р-ра Hg_2Cl_2 (**I**) в «ультрачистой» воде при 25°. ρ р-ра **I**, аппаратура для определения которой описана ранее (РЖХим,1953, 1955),увеличивается со временем на величину порядка $12 \cdot 10^{-9}$ *ом*$^{-1}$ $\cdot$ *см*$^{-1}$ в час., что вызвано ионным обменом со стенками пирексного сосуда. Поправка на проводимость воды составляет менее 0,7% общей проводимости. С учетом поправок $\rho_{Hg_2Cl_2}$ равна ($3508 \pm 10 \cdot 10^{-9}$ *он*$^{-1}$ $\cdot$ *см*$^{-1}$, pH р-ра **I** составляет $5{,}085 \pm 0{,}01$. Общее содержание Hg, измеренное дифференциальным колориметрич. методом, равно $(7{,}5 \pm 0{,}3)\ 10^{-6}$ *моль/л*. Показано, что р-р **I** содержит главным образом H^+ ($8{,}17 \cdot 10^{-6}$ *г-ион/л*), Cl^- ($8{,}40 \cdot 10^{-6}$ *г-ион/л*), $Hg(OH)_2$ ($4{,}03 \cdot 10^{-6}$ *моль/л*), $HgCl_2$ ($3{,}3 \cdot 10^{-6}$ *моль/л*). При растворении Hg_2Cl_2 в воде 98,4% находящихся в р-ре ионов закисной ртути подвергается диспропорционированию на Hg^{2-} и Hg, 84% от остающихся ионов закисной ртути гидролизуется с образованием Hg_2OH^+, 45% Hg^{2+} образуют $HgCl_2$ и 55% — гидролизует с образованием $Hg(OH)_2$. Лишь 0,25% ртути остается в виде закисных ионов и 0,002% Hg^{2+} сохраняется неизменным. Часть 3 см. РЖХим, 1955, 226. Ю. Т.

77558. Взаимные системы из хлорида натрия, сульфита аммония, сульфита натрия, хлорида аммония и воды при 20° и 60° С. Часть I. Тройные системы. II. Четверная система. Лейбаш, Ласби (The reciprocal salt-pair system: sodium chloride — ammonium sulphite—sodium sulphite—ammonium chloride—water at 20° C and 60° C. Part I. Ternary systems. Part II: The quaternary system. Labash J. A., Lusby G. R.), Canad. J. Chem., 1955, **33**, № 5, 774—786; 787—796 (англ.)

I. Изучена растворимость в система:1) NaCl— NH_4Cl —

XUM

$-H_2O$, 2) $NH_4Cl-(NH_4)_2SO_3-H_2O$, 3) $Na_2SO_4-(NH_4)_2SO_3-H_2O$, 4) $NaCl-Na_2SO_3-H_2O$ при 20 и 60°. В системах 1 и 2 кристаллизуются только исходные соли, причем $(NH_4)_2SO_3$ в системе 2 — в виде моногидрата. В системе 3 наряду с компонентами выделяются новые фазы, природа которых не была установлена. Возможно, что фазы, образующиеся при 60° в системе 4,— твердые р-ры Na_2SO_4 в $Na_2SO_3 \cdot Na_2SO_4$ может присутствовать как примесь.

II. Изучена растворимость в системе $NaCl-(NH_4)_2SO_3-Na_2SO_3-NH_4Cl-H_2O$ при 20 и 60°. В обоих случаях наблюдалась кристаллизация новых фаз, природа которых не была установлена. Вероятнее всего, по мнению авторов, они являются твердыми р-рами Na_2SO_4 в Na_2SO_3 различных составов (Na_2SO_4 может присутствовать как примесь). Результаты представлены в виде диаграмм, изображенных по методу Иенеке. Н. Е.

77559. Фазовые равновесия в системе фенол — вода — α-метилстирол. Щербак Л. И., Бык С. Ш., Аэров М. Э., Ж. прикл. химии, 1955, **28**, № 10, 1120—1123

В качестве 1-го этапа в исследовании системы фенол — вода — α-метилстирол изучено равновесие жидкость — пар для бинарной смеси фенол — α-метилстирол. Определение фазовых равновесных составов проводилось в приборе с термосифонной циркуляцией паро-жидкостной смеси, конструкция которого аналогична описанным ранее (Gillespie D. T., Industr. and Engng Chem., 1946, **18**, 575; Киреев В. А. и др., Ж. физ. химии, 1952, **26**, 352). Состав равновесных фаз находили по предварительно составленным кривым зависимости показателей преломления и плотности от процентного содержания фенола в смеси. Установлено, что исследуемая бинарная система дает при нормальном давлении азеотропную смесь с содержанием фенола 7 вес. % и т. кип. 162° (760 *мм* рт. ст.). Ю. З.

77560. Исследование вязкости и критических температур тройных растворов спирты — кислоты — вода. Голик А. З., Орищенко А. В., Равикович С. Д., Соломко В. П., Шиманский Ю. И., Укр. хим. ж. 1955, **21**, № 5, 576—585

С использованием ранее разработанной методики (РЖХим, 1956, 25247) исследованы вязкость и крит. т-ры тройных р-ров (ТР) уксусная к-та (**I**) — вода (**II**) — этанол (**III**), **I**—**II** — пропанол (**IV**), масляная к-та (**V**) — **II**—**III** и **V**—**II**—**IV**. Найдено, что закономерности для конц. зависимости крит. т-р ТР во всех случаях аналогичны подобным закономерностям для двойных р-ров. Кривые температурной зависимости вязкости ТР лежат как между, так и вне соответствующих кривых компонентов, и их расположение не определяется закономерностями роста крит. т-р р-ров. Результаты исследования ТР всех четырех систем представлены в виде кривых концентрационной и температурной зависимости вязкости и концентрационной зависимости энергии активации вязкого течения и предэкспоненциального множителя. Для всех систем построены тройные диаграммы состав — свойство на плоском треугольнике. Г. Б.

77561. Диффузия в системе метанол — бензол. Колдуэлл, Бабб (Diffusion in the system methanol-benzene. Caldwell C. S., Babb A. L.), J. Phys. Chem., 1955, **59**, № 10, 1113—1114 (англ.)

Коэффициент диффузии (*D*) для системы метанол (**I**) — бензол (**II**) был измерен с помощью аппаратуры, описанной ранее (РЖХим, 1956, 46524). Для 27,06° построена изотерма $D-x$ (x — состав системы); на изотерму при 11.0°, полученную ранее (Lemonde H., Ann. Phys., 1938, 9, 539), нанесены новые точки в области малых конц-ий **I**; из эксперим. данных рассчитаны энергия активации диффузии (E_D) и энергия активации вязкости (E_η) и построены кривые E_D-x и $E_\eta-x$. Для большинства конц-ий величины E_D выше величин E_η, но при значительном уменьшении содержания **II** в системе E_D приближается к E_η. При изменении конц-ий **I** от 0 до 6 мол. % наблюдается резкое падение значений D от $4{,}05 \cdot 10^{-5}$ до $1{,}80 \cdot 10^{-5}$ *см²/сек* и соответствующее увеличение значений E_D от 2,7 до 5,9 *ккал/моль*. На основании иррегулярной формы кривой E_D-x авторы считают, что в этой области происходят значительные изменения в структуре **I**. Л. Б.

77562. Исследование жидких бинарных систем с различной природой молекулярного взаимодействия компонентов. Суслов Б. Н., Кудрявцев Б. Б. В сб.: Применение ультраакустики к исслед. вещества. Вып. 2., М., Изд. МОПИ., 1955, 5—23

Оптическим методом измерены скорости звука в смесях $C_6H_6-CCl_4$ (**I**), $C_6H_6-C_6H_5NO_2$ (**II**), $C_6H_5Cl-C_6H_5Br$ (**III**), $CH_3NO-C_5H_{12}O$ (**IV**). Измерения производились в интервале т-р 10—60°. Установлено, что скорость ультразвука *a* определяется величиной сил межмолекулярного взаимодействия и характером изменения этих сил с расстоянием, но не зависит от их физ. природы. В выражение для потенциальной энергии молекулярных взаимодействий входят, наряду с другими величинами, электрич. моменты и поляризация молекул, которые зависят от размеров и структуры молекул, поэтому структурные особенности молекул влияют на *a*, которая изменяется при изменении конц-ии одного из компонентов, даже в так называемых идеальных системах. Аддитивность *a*, выраженной в координатах молекулярного состава, не является признаком идеальных жидких смесей. Во всех изученных системах выполняется правило Рао. Молекулярная скорость звука не зависит от т-ры как в чистых компонентах, так и в любых смесях, образованных из них. В смесях **I**, **II**, **III**, как показывают результаты исследования, для *a* выполняется закон соответственных состояний. Приведены данные о скоростях звука в смесях $C_6H_6-CCl_4$ различной конц-ии при 14° и давлениях до 250 *атм*. Б. К.

77563. Зависимость скорости распространения ультразвуковых волн от температуры и концентрации в смесях нормальных органических жидкостей. Дмитриева Н. А., Ж. физ. химии, 1955, **29**, № 9, 1722—1724

Оптическим методом измерены скорости ультразвука v (частоты 3 и 6 *Мгц*) в смесях: $C_6H_6-CCl_4$ от +15 до +70°, $C_7H_8-CCl_4$ от −60 до +90° и o-$C_8H_{10}-CCl_4$ от +15 до +70° при различных соотношениях компонентов. На основании данных о скоростях звука вычислены коэфф. адиабатич. сжимаемости смесей. Во всех смесях v с ростом т-ры уменьшается линейно. В первом приближении скорость звука в смеси аддитивна в отношении состава. Для смесей нормальных органич. жидкостей хорошо выполняется соотношение: $Mv^2T_{кр}^{-1} = f(\theta)$, где M — мол. вес и θ — приведенная т-ра, и с незначительными отклонениями — соотношение $v^{1/3}M\rho^{-1} = R$, где ρ — плотность жидкости и R — молекулярная скорость звука. Выводы данной работы не распространяются на смеси ассоциированных жидкостей с неассоциированными, а также и на водно-спиртовые смеси. Указано, что если компоненты смеси подчиняются закону соответственных состояний, то ему подчиняется и смесь. См. также РЖХим, 1956, 61035. Б. К.

77564. Теплопроводности смесей паров органических веществ. Беннетт, Вайнс (Thermal conductivities of organic vapor mixtures. Bennett L. A., Vines R. G.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 9, 1587—1591 (англ.)

Известным (РЖХим, 1955, 15901, 39646) методом измерены коэфф. теплопроводности *K* смесей паров бензол-гексан (**I**), аргон-бензол (**II**), эфир-хлороформ (**III**), диэтиламин-эфир (**IV**), ацетон-бензол (**V**), метиловый

XUM

спирт-гексан (VI), метиловый спирт-аргон (VII) в интервале т-р 60—125°. У смесей неполярных в-в с мало отличающимися мол. весами и вязкостью (I, III, IV) зависимость между *K* и составом смеси линейна; она удовлетворительно описывается эмпирич. ф-лой (Lindsay A. L., Bromley L. A., Ind. Eng. Chem., 1950, **42**, 1508). В случае **II** наблюдаются значительные отрицательные отклонения от прямой, что объясняется большой вязкостью аргона. В случае смесей неполярного и сильно полярного в-в (**V—VII**) кривая с ростом конц-ии полярного в-ва отклоняется от прямой и дает ясно выраженный максимум, что связано со значительным взаимодействием молекул полярного в-ва. В. Ф.

77565. **Коэффициенты диффузии в системах, состоящих из углеводородов. *н*-Гептан в газовой фазе системы метан—*н*-гептан. Кармайкл, Ример, Сейдж, Лейси** (Diffusion coefficients in hydrocarbon systems. *n*-Heptane in gas phase of methane — *n*-heptane system. Carmichael L. T., Reamer H. H., Sage B. H., Lacey W. N.), Industr. and Engng Chem., 1955, **47**, № 10, 2205—2210 (англ.)

При помощи усовершенствованной диффузионной ячейки Стефана исследовалась диффузия *н*-гептана в газовой фазе системы метан — *н*-гептан при т-рах, 38, 71 и 105°, при давл. от 1 до 4,5 *ата*. При каждой т-ре определения производились для трех расстояний от основания камеры, изменявшихся от 37 до 137 *мм*. Влияние конвективного переноса исключалось путем введения поправок, определявшихся на основании данных специально проведенных опытов. Определявшиеся в опытах величины измерялись с точностью, обеспечивавшей при расчете коэфф. диффузии погрешность, не превышающую 2,5%. Данные опытов показывают, что коэфф. диффузии Максвелла мало зависит от давления. Это подтверждает применимость к исследованной системе гипотезы Максвелла, согласно которой коэфф. диффузии в области низких давлений практически не зависит от давления. С помощью соотношения, связывающего коэфф. диффузии Фика и Максвелла для идеальных газов, рассчитан коэфф. диффузии Фика. Из полученных данных следует, что последние сильно зависят от состава смесей и давления. В. К.

77566. **Растворимость в системе пиридин — вода — четыреххлористый углерод. Рахимов Х. Р., Фаткулина Л. Г.,** Докл. АН УзССР, 1955, № 9, 21—24 (рез. узб.)

Методом Алексеева изучена растворимость в системе пиридин — вода — четыреххлористый углерод с точностью 0,1—0,5% в интервале 20—70°. Получено 7 политерм для р-ров с постоянным соотношением H_2O и C_5H_5N и 4 политермы с постоянным соотношением CCl_4 и C_5H_5N. Определены составы сопряженных р-ров при 30°. Состав крит. точки найден графически и отвечает 49,9 вес. % C_5H_5N, 9,7 вес. % H_2O, 40,9 вес. % CCl_4. Отмечено, что указанная система не подчиняется правилу Тарасенкова (Тарасенков Д. Н., Паульсен И. А., Ж. общ. химии, 1938, **9**, 83). И. С.

См. также: Фазовые переходы 77398, 77807, 77878, 78634, 78768. Термодинамика: кристаллов 78318, 78319, 77738; жидкостей и газов 77480, 77482, 77483, 77485, 77487, 77680. Ур-ния состояния 77475. Равновесия 77386, 77496, 77591, 77806, 77841, 77852—77854, 78342, 78541, 78646. Физ.-хим. анализ систем: неорганич. 77688, 77366, 78377; органич. 77695, 78948. Приборы и методы 78565, 78577—78580, 78582, 78600, 77783

КИНЕТИКА. ГОРЕНИЕ. ВЗРЫВЫ. ТОПОХИМИЯ. КАТАЛИЗ

77567. **Некоторые замечания о теории скоростей Голдена. Ясумори, Сато** (Golden 反應速度理論の適用性について. 安盛岩雄, 佐藤伸), 物性論研究, Буссэйрон кэнкю, 1953, № 69, 37—51 (япон.); J. Chem. Phys., 1954, **22**, № 11, 1938 (англ.)

Критикуя теорию скоростей р-ций Голдена (РЖХим, 1955, 42595), авторы указывают, что эта теория справедлива для систем, в которых энергия взаимодействия молекул (энергия возмущения) много меньше энергии соответствующих невозмущенных состояний. Это условие вряд ли выполняется в реальных хим. процессах. Действительно, одномерный расчет р-ции $NaH + H \rightarrow Na + H_2$ приводит к энергии активации порядка kT (k — константа Больцмана, T — абс. т-ра), хотя при расчете было предположено, что высота потенциального барьера равна 9 *ккал/моль*. Детальный расчет скорости р-ции $H + H_2 \rightarrow H_2 + H$ при условии ее адиабатич. протекания приводит к отрицательным величинам для энергии активации (от 4 до 20 *ккал/моль*) при 300—1000° К. В. В.

77568. **Применимость борновского приближения для расчета скоростей химических реакций. Ответ Ясумори и Сато. Голден** (Adequacy of the born approximation in the calculation of chemical reaction rates: A reply to Yasumori and Sato. Golden Sidney), J. Chem. Phys., 1954, **22**, № 11, 1938—1939 (англ.)

Автор соглашается с критикой (см. пред. реф.), показавшей недостаточность борновского приближения для расчета скоростей хим. р-ций. Указывается, что расчет скорости р-ции $H + H_2 \rightarrow H_2 + H$, проведенный во втором приближении, дает результаты, отличающиеся от результатов, полученных в первом борновском приближении на фактор порядка 10^4. В. В.

77569. **Гипотеза о туннельном эффекте для реакций перехода электрона. Маркус, Зволинский, Эйринг** (The electron tunnelling hypothesis for electron exchange reactions. Marcus Rudolph J., Zwolinsky Bruno J., Eyring Henry), J. Phys. Chem., 1954, **58**, № 5, 432—437 (англ.)

Литературные данные по р-циям перехода электрона между неорганич. положительными ионами указывают на существование двух групп таких р-ций: одна группа характеризуется малой энергией активации E (7—15 *ккал/моль*) и значительной отрицательной энтропией активации ΔS^* (от—18 до—33 энтр. ед.), для другой группы E велика (20—35 *ккал/моль*), а ΔS^* имеет большое положительное значение (16—53 энтр. ед.). Эти факты авторы объясняют различной вероятностью туннельного прохождения электрона через барьер, высота которого определяется электростатич. взаимодействием системы из двух положительных ионов и электрона. Для случая треугольного потенциального барьера выведено ур-ние зависимости константы скорости р-ции электронного перехода (k') от расстояния между реагирующими ионами (r). Находится значение r, при котором k' наибольшая. Дано объяснение ранее опубликованным эксперим. данным: в р-циях с малой E r велико и вследствие этого трансмиссионный коэфф. $\varkappa$ мал; при малых r E возрастает, однако одновременно возрастает и вероятность туннельного эффекта и $\varkappa$ становится близким к единице. Рассчитанные величины свободных энергий активации, за небольшим исключением, согласуются с опытными. Т. Г.

77570. **Кинетический метод изучения механизма химических реакций при помощи меченых атомов. Нейман М. Б., Луковников А. Ф.** В сб.: Цепные реакции окисления углеводородов в газовой фазе. М., АН СССР, 1955, 140—160

77571. **Физическая химия. Изучение быстрых реакций в газовой фазе. Коидзуми** (物理化學. 超迅速反應の研究. 1. 氣相反應. 小泉正夫), 化學, Karaku, Chemistry (Kyoto), 1955, **10**, № 10, 2, 10—13 (япон.)

Обзор за 1954 год. Э. Б.

77572. **Изучение механизмов химических реакций в молекулярных пучках. Реакция К с HBr. Тейлор, Дац** (Study of chemical reaction mechanisms with

molecular beams. The reaction of K with HBr. T a y l o r E l l i s o n H., D a t z S h e l d o n), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 9, 1711—1718 (англ.)

Реакция K с HBr изучалась в скрещивающихся молекулярных пучках при давлениях реагентов 0,1 *мм* рт. ст. и т-рах $T_K = 540—840°$ K и $T_{HBr} = 200—500°$ K. Угловое распределение непрореагировавшего K и образовавшегося KBr измерялось поверхностным ионизационным манометром с W-нитью, чувствительной к обоим компонентам, и с нитью из Pt-сплава, чувствительной только к K. Выход на столкновение (отношение скорости образования KBr к числу столкновений) определен для ряда пар значением T_K и T_{HBr}. Из этих данных рассчитана энергия активации р-ции, равная 3,41 *ккал/моль*. Для стерич. фактора р-ции получено значение 0,1. Д. К.

77573. Скорость рекомбинации радикалов. II. Скорость рекомбинации трифторметильных радикалов. А с к о (Rate of recombination of radicals. II. The rate of recombination of trifluoromethyl radicals. A y s c o u g h P. B.), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 5, 944—946 (англ.)

Скорость рекомбинации трифторметильных радикалов, полученных фотолизом гексафторацетона (40 *мм* рт. ст., 127°, λ 3000—3200 A), определена методом, предложенным ранее (часть I, РЖХим, 1956, 74390). $k_2 = 2{,}3 \cdot 10^{13}$ *см³/моль сек.* Х. Б.

77574. Действие ингибиторов на реакцию обмена между водородом и дейтерием. С т и в е н, Д а н б и (The effect of inhibitors on the hydrogen-deuterium exchange reaction. S t e p h e n M. J., D a n b y C. J.), Proc. Roy. Soc., 1955, **A232**, № 1189, 271—277 (англ.)

Окись азота и пропилен, как и в случае крекинга парафинов, тормозят р-цию $H_2 + D_2 \rightarrow 2HD$ до одного и того же предела — остаточной скорости, дальнейшее увеличение конц-ии ингибиторов не влияет на величину скорости. Р-ция изучалась при ~560° и давлении эквимолекулярной смеси H_2 и D_2 200 *мм* рт. ст. Такая полностью заторможенная р-ция протекает по 1-му порядку, ее энергия активации равна 19,0 *ккал/моль*. В опытах с набивкой величина остаточной скорости пропорциональна отношению поверхности сосуда и набивки к объему сосуда. Скорость заторможенной р-ции гораздо меньше зависит от состояния поверхности сосуда, чем скорость незаторможенной р-ции. Авторы считают полностью заингибированную р-цию чисто гетерогенной. В. Т.

77575. Термическая реакция между водородом и двуокисью азота. А ш м о р, Л е в и т т (Thermal reaction between hydrogen and nitrogen dioxide. A s h m o r e P. G., L e v i t t B. P.), Nature, 1955, **176**, № 4491, 1013—1015 (англ.)

Кинетика р-ции $H_2 + NO_2$ изучалась при 411° и давлении NO_2 5—10 *мм* рт. ст. и H_2O — 100 *мм* рт. ст. путем фотометрич. определения конц-ии NO_2. Продуктами р-ции являются NO и H_2O. Добавление NO (до 50 *мм* рт. ст.) оказывает на р-цию ингибирующее действие — обратная величина начальной скорости расходования NO_2 растет линейно с увеличением добавки NO. Большое разбавление смеси кислородом (до 0,5 *атм*) снижает начальную скорость на 50%; тормозящее действие (несколько меньшее) наблюдается также при добавках 0,5 *атм* N_2. З. М.

77576. Реакция атомов водорода с метилцианидом. Ф о р с т, У и н к л е р (The reaction of hydrogen atoms with methyl cyanide. F o r s t W., W i n k l e r C. A.), Canad. J. Chem., 1955, **33**, № 12, 1814—1818 (англ.)

Продуктами р-ции атомов H, полученных в разрядной трубке, с CH_3CN при 107 и 237° являются HCN и (определяемые масс-спектрографически) CH_4 и C_2H_6. Методика исследования аналогична применявшейся ранее (Blades H., Winkler C. A., Canad. J. Chem., 1951, **29**, 1022). Авторы предлагают механизм р-ций, начальной стадией которого является $H + CH_3CN \rightarrow HCN + CH_3 + 10$ *ккал*. Образование CH_4 и C_2H_6 происходит в результате последующих р-ций радикала CH_3. А. Б.

77577. Кинетика термического разложения и полимеризации этана и этилена. С и л к о к с (The kinetics of the thermal decomposition and polymerization of ethane and ethylene. S i l c o c k s C. G.), Proc. Roy. Soc., 1956, **A223**, № 1195, 465—479 (англ.)

Кинетика разложения смесей C_2H_4-C_2H_6 изучалась в статич. условиях путем определения состава продуктов р-ции в различные моменты времени. Чистый C_2H_6 при 600° дает C_2H_4, H_2 и немного CH_4. Р-ция ингибируется NO. В смеси C_2H_6-C_2H_4 образуются CH_4 (значительно больше, чем в случае C_2H_6), C_4H_8 (скорее всего 1-бутен), C_3H_6 и высшие углеводороды. Ни на одну из этих стадий NO не влияет. Из зависимости $d[C_2H_4]/dt$ от $[C_2H_4]$, $[H_2]$, $[C_2H_6]$ в условиях, когда дальнейшими превращениями C_2H_4 можно пренебречь, найдены константы скорости при 600° и константа равновесия обратимой р-ции $C_2H_6 \rightleftarrows C_2H_4 + H_2$ $k_1 = 3{,}37 \cdot 10^{-4}$ сек⁻¹, $k_2 = 1{,}10$ *моль⁻¹ л сек⁻¹* $K = 3{,}1 \cdot 10^{-4}$ *мольл⁻¹* в соответствии с данными других авторов. Судя по кинетич. данным C_4H_8 образуется по р-циям $C_2H_4 + C_2H_6 \rightarrow C_4H_8 + H_2$ ($k_3 = 0{,}0070$ *моль⁻¹л сек⁻¹*); $2C_2H_4 \rightarrow C_4H_8$ ($k_4 = 0{,}046$ *моль⁻¹ л сек⁻¹*); CH_4 путем распада C_4H_8 ($k_5 = 0{,}0058$ сек⁻¹); C_3H_6 и полимеры — при р-ции C_4H_8 с C_2H_4 ($k_6 = 4{,}0$ *л моль⁻¹ сек⁻¹*). Энергии активации трех последних р-ций, найденные из данных по распаду смеси C_2H_4 и C_2H_6 при 600° и чистого C_2H_4 при 450°, равны соответственно 36,29 и 23 *ккал/моль*. Д. К.

77578. Механизм термического распада метилэтилкетона. У э р и н г, С п е к т о р (The mechanism of the thermal decomposition of methyl ethyl ketone. W a r i n g C h a s E., S p e c t o r M a r s h a l l), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 24, 6453—6457 (англ.)

Кинетика термич. распада (ТР) метилэтилкетона (**I**) при 550° изучалась по изменению давления в статич. условиях. Установлено, в согласии с данными, полученными ранее (Waring C. E., Mutter W. E., J. Amer. Chem. Soc., 1948, **70**, 4073), что р-ция гомогенна и при давлении **I** > 50 *мм* рт. ст. следует первому порядку. Добавление NO (1—200 *мм* рт. ст.) увеличивает скорость ТР **I**. Пропилен оказывает на р-цию ингибирующее действие, причем скорость ТР **I** с увеличением конц-ии C_3H_6 падает до некоторого предельного значения, зависящего от начальной конц-ии **I**. Из отношения скоростей ингибированной и неингибированной р-ций рассчитана длина цепи: для 100 *мм* рт. ст. **I** 2,3; для ацетона 3,4. Разбавление азотом, а также увеличение поверхности реакционного сосуда не влияет на скорость ТР **I**. Отношение конечного и начального давления при ТР **I** без добавок и в присутствии NO, C_3H_6 и N_2 одинаково, что свидетельствует об одном и том же составе продуктов. Кол-ва продуктов р-ции (CH_4, CO, C_2H_4, H_2, кетена и CO_2), найденные экспериментально, совпадают с величинами, рассчитанными исходя из предложенного авторами цепного механизма р-ции, первой стадией которого предполагается разрыв связи C—C с образованием радикала CH_3. З. М.

77579. Кинетика термического распада бромистых бутилов. С е р г е е в Г. Б., Докл. АН СССР, 1956, **106**, № 2, 299—302

В статических условиях по изменению давления изучена кинетика термич. распада *н*-, *втор*- и *трет*-бромистого бутилов и бромистого изобутила (соответственно **I** — **IV**). Распад **II** и **III** идет по первому порядку, а распад **I** и **IV** подчиняется полуторному порядку. Для энергии активации (*ккал/моль*) и предэкспонента получены следующие значения: **I** 48,0 и $2 \cdot 10^{11}$ *сек⁻¹* (*мм* рт. ст.)$^{-1/2}$, **II** 45,5 и $1{,}1 \cdot 10^{13}$ *сек⁻¹*, **III** 41,0 и $1{,}7 \cdot 10^{13}$ *сек⁻¹*, **IV** 30,0 и $1{,}8 \cdot 10^{6}$ *сек⁻¹* (*мм* рт. ст.)$^{-1/2}$. Исследовано влияние на распад различных добавок брома и пропилена. Сделан вывод о том, что бромистые алкилы, содержащие группу

ХИМ

CH_2Br, распадаются по цепному механизму. В бромистых алкилах, содержащих группу CHBr, по-видимому, преобладает мономолекулярный распад. Г. С.

77580. Термический распад этилнитрата. Поллард, Маршалл, Педлер (The thermal decomposition of ethyl nitrate. Pollard E. H., Marshall H. S. B., Pedler A. E.), Trans. Faraday Soc., 1956, **52**, № 1, 59—68 (англ.)

Скорость термич. распада $C_2H_5ONO_2$ при 175—209° и давлении $C_2H_5ONO_2$ 30 *мм* рт. ст., измерявшаяся по изменению давления в начале р-ции, описывается ур-нием $\kappa = 10^{14,7} \exp(-38\,000/RT)$ сек$^{-1}$. Конц-ия образующейся NO_2, определявшаяся фотометрически, в ходе р-ции достигает максим. значения $(NO_2)_{макс}$, величина которого тем больше, чем больше давление исходного $C_2H_5ONO_2$. В газовых продуктах р-ции содержатся также NO, N_2O, CO и CO_2. Добавление NO_2 уменьшает кол-во NO_2, образующегося в р-ции, не влияя на время достижения $(NO_2)_{макс}$; добавки NO увеличивают как скорость образования NO_2, так и $(NO_2)_{макс}$. Авторы предлагают механизм р-ции, по которому первой стадией является р-ция $C_2H_5ONO_2 \rightarrow C_2H_5O + NO_2$. Радикалы C_2H_5O, согласно этой схеме, либо разлагаются, давая CH_3CHO и CH_2O, либо реагируют с NO и NO_2. Вероятность последних р-ций авторы подтверждают экспериментально: при 190° при р-ции C_2H_5ONO с NO_2 образуется $C_2H_5ONO_2$, а при р-ции $C_2H_5ONO_2$ с NO спектрофотометрически обнаружен C_2H_5ONO. З. М.

77581. Исследования в области пиролиза. Часть 4. Системы для моделирования пиролиза полиэтилентерефталата и сходных с ним полимеров. Аллан, Форман, Ритчи (Studies in pyrolysis. Part IV. Model systems for the pyrolysis of poly (ethylene terephthalate) and allied polyesters. Allan R. J. P., Forman R. L., Ritchie P. D.), J. Chem. Soc., 1955, Aug., 2717—2725 (англ.)

Изучался состав продуктов парофазного пиролиза в сосудах из стекла и нержавеющей стали при 400—550°: этилендибензоата (**I**), винилбензоата (**II**), бензоилацетальдегида (**III**), винилацетата (**IV**) и винилбутирата (**V**). **I** и **II** моделируют соответственно участок основной цепи молекулы полиэтилентерефталата и конечную группу продукта ее распада по связи О — алкил, **III** — продукт внутримолекулярной перегруппировки **II**; **IV** и **V** моделируют конечные группы продукта распада по связи О — алкил молекулы полиэтиленмалеата. Обнаружено в продуктах пиролиза: **I** C_6H_5COOH, **II**, $(C_6H_5CO)_2O$, CH_3CHO, C_2H_2, CO_2, $C_6H_5CH\text{-}CH_2$, CO, $CH_3COC_6H_5$, C_6H_6, CH_4 и небольшие кол-ва C_2H_4; **II** C_6H_5COOH, C_2H_2, $C_6H_5CH\text{-}CH_2$, $CH_3COC_6H_5$, C_6H_6, C_2H_4; **III** $CH_3COC_6H_5$; **IV** CH_3CHO, CH_3COCH_3, CH_3COOH, $(CH_3CO)_2O$, $CH_2\text{-}CO$, C_2H_4, C_3H_6, C_2H_2 и CH_4; **V** CH_3CHO, $CH_3COCH(CH_3)_2$, $(CH_3)_2CHCOOH$, 2,3-диметилбутен-2, 2-метилбутен-1 и 2-метилбутен-2. Продукты идентифицировались хим. путем или ИК-спектрами. Из относительных кол-в продуктов пиролиза авторы делают следующие выводы: **I** распадается преимущественно с разрывом связи О—алкил на бензойную к-ту и **II** и в меньшей степени происходит диспропорционирование на бензойный ангидрид и ацетальдегид; далее **II** изомеризуется в **III** (который распадается на CO и ацетофенон) и в меньшей степени распадается на бензойную к-ту и C_2H_2 по связи О — алкенил или на CO_2 и стирол. Распад **IV** и **V** подобен распаду **II**, но в этом случае появляется еще один, в данном случае преимущественный, путь распада по связи О — ацил на ацетальдегид и соответствующий кетен. Образование C_6H_6 и CH_4 объясняется соответственно распадом бензойной к-ты и ацетальдегида. При пиролизе в стальных сосудах обнаружен H_2; предполагается его образование каталитич. пиролизом этилена или (в случае **IV**) ацетона. Обсуждается возможность распространения установленного механизма газофазного пиролиза на пиролиз полиэфиров, происходящий в жидкой фазе. Часть III см. J. Chem. Soc., 1935, 1054. Т. Г.

77582. Об одном возможном механизме вырожденных разветвлений в реакциях окисления углеводородов. Воеводский В. В., Веденеев В. И., Докл. АН СССР, 1956, **106**, № 4, 679—682

Выдвинуто предположение, что вырожденное разветвление может происходить в некоторых случаях путем взаимодействия разветвляющего агента со свободным радикалом, напр., $RO'_2 + R'COH \rightarrow RO\cdot + \cdot OH + R'CO\cdot - 9$ *ккал/моль*. Показано, что в случае линейного обрыва цепей для начальных стадий р-ции (пренебрегая расходом исходных в-в) система дифференциальных ур-ний, описывающая кинетику процесса, может быть сведена к ур-нию Эйри. Полученные соотношения позволяют описать кинетику медленного окисления этана, наблюдавшуюся ранее (Чирков Н. М., Энтелис С. Г., Ж. физ. химии, 1948, **22**, 930), которую не удалось описать экспоненциальной ф-лой Семенова. Д. К.

77583. Изучение механизма реакции окисления метана при помощи меченых атомов. Антонова И. Н., Кузьмин В. А., Мошкина Р. И., Налбандян А. Б., Нейман М. Б., Феклисов Г. И., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1955, № 5, 789—792

Кинетическим методом применения меченых атомов (РЖХим, 1956, 9348) изучена роль CH_2O при окислении CH_4 в струе при 670°. Формальдегид $C^{14}H_2O$ получался путем неполного окисления $C^{14}H_3OH$ на Ag-катализаторе. Реагирующая смесь содержала в %: CH_4— 33, воздуха — 66, NO — 0,1, CO — 0,5 и $C^{14}H_2O$ — 0,07. Проведен ряд опытов при времени пребывания газа в нагретой зоне 0 — 0,2 сек. В продуктах р-ции определялись CH_2O и CO. В условиях опытов CO_2 практически не получалась. CH_2O выделялась из смеси 2,4-динитрофенилгидразином, уд. активность которого определялась при помощи торцового счетчика. CO окислялся до CO_2 при помощи J_2O_5, после чего CO_2 переводилась в $BaCO_3$, кол-во и уд. активность которого также определялись. Конц-ия CH_2O с течением времени повышалась и достигала максимума через 0,12 сек. после начала р-ции. Конц-ия CO нарастает с ускорением. Уд. активность α CH_2O быстро падает, а уд. активность β CO быстро возрастает и достигает максимума через 0,06 сек. В максимуме $\alpha = \beta$, откуда следует, что единственным предшественником CO является CH_2O. Тот же результат был получен путем сравнения рассчитанных скоростей расходования CH_2O и образования CO из CH_2O с экспериментально найденной скоростью накопления CO. В пределах погрешности все эти скорости имеют одну и ту же величину. М. Н.

77584. Окисление формальдегида. Часть 2. Обсуждение результатов и механизм реакции. Хорнер, Стайл, Саммерс (The oxidation of formaldehyde. Part 2. General discussion and mechanism of the reaction. Horner E. C. A., Style D. W. G., Summers D.), Trans. Faraday Soc., 1954, **50**, № 11, 1201—1212 (англ.)

Сравнение термич. и фотохим. окисления CH_2O приводит авторов к заключению об одинаковом цепном неразветвленном механизме обеих р-ций, отличающимся только р-циями зарождения цепей. Авторы предлагают механизм р-ции, по которому образующийся при инициировании радикал HCO может либо распасться на H и CO, либо прореагировать с O_2. Образующийся в последнем случае радикал HO_2 с CH_2O дает радикал HO—O—CH_2—O·(**I**), дающий при отнятии H_2O неактивный радикал. Наиболее трудный акт р-ции $\mathbf{I} + CH_2O \rightarrow HCO + aH_2 + bCO + cCO_2 + dHCOOH$. Зарождение и обрыв цепей происходит гетерогенно. Наблюдающийся в р-ции период индукции (30—120 сек.) объясняется тем, что полная скорость р-ции в объеме достигается только после того, как радикалы, выброшенные с поверхности, равномерно распределятся в объеме. Основное различие термич. и фотохим. р-ции окисления, по мнению авторов, заключается в том, что

XUM

при уменьшении p_{O_2} (< 100 *мм* рт. ст.) скорость термич. р-ции не меняется, а скорость фотохим. падает. Часть 1 см. РЖХим, 1956, 61059. С. П.

77585. **Изучение кинетики в системах газ — жидкость. Часть 2. Начальные скорости абсорбции двуокиси углерода в аминах как абсорбентах. Гудридж** (Kinetic studies in gas — liquid systems. Part 2. Initial absorption rates of carbon dioxide in amine absorbents. Goodridge F.), Trans. Faraday Soc., 1955, **51**, № 12, 1703—1709 (англ.)

Изучено поглощение CO_2 жидкими аминами и их водн. р-рами за время контакта порядка 0,1 сек. (часть 1, РЖХим, 1956, 50222). На примере 2-аминоэтилового спирта показано, что скорость поглощения (в *см*³ CO_2 на *см*² поверхности капли) прямо пропорциональна конц-ии амина в жидкой фазе и конц-ии CO_2 в газовой фазе, а также площади поверхности капли. Ни для одного третичного амина не обнаружено поглощения CO_2. Автор получает хорошее постоянство констант на основе предположения, что стадией, определяющей скорость, является хим. р-ция нулевого порядка между аминами и CO_2. А. Р.

77586. **О клеточном эффекте. Рейбаум, Шварц** (Remarks on a cage reaction. Rembaum A., Szwarc M.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 13, 3486—3487 (англ.)

Получающиеся при разложении $5 \cdot 10^{-3}$ *M* р-ра перекиси ацетила (**I**) в изооктане (**II**) радикалы CH_3 либо рекомбинируют в C_6H_6, либо, взаимодействуя с **II**, дают CH_4 и продукты превращения **II**. Следующие факты указывают на образование C_2H_6 в результате клеточного эффекта при взаимодействии ацетатных радикалов: 1) отношение $2C_2H_6/CO_2$, являющееся мерой радикалов CH_3, равно 0,169 при 65° и только 0,094 при 85°, несмотря на возрастание стационарной конц-ии радикалов CH_3; 2) прибавление к реакционной смеси хинона значительно снижает величину CH_4/CO_2 (мера «свободных» CH_3), оставляя неизменным величину $2C_2H_6/CO_2$; 3) при разложении **I** в газовой фазе в присутствии J_2 величина 2 C_2H_2/CO_2 падает до нуля (при парц. давлении J_2 0,23 *мм* рт. ст.), в то время как константа скорости мономолекулярной р-ции разложения остается неизменной (1,69—1,95 сек.$^{-1}$), что исключает образование C_2H_6 в результате р-ции $(CH_3COO)_2 \rightarrow$ $\rightarrow C_2H_6 + 2CO_2$. В. Л.

77587. **Кинетика очень быстро протекающих ионных реакций в водных растворах. Эйген** (Über die Kinetik sehr schnell verlaufender Ionenreaktionen in wässeriger Lösung. Eigen M.), Z. phys. Chem. (Frankfurt), 1954, **1**, № 3—4, 176—200 (нем.)

См. РЖХим, 1955, 54650.

77588. **Импульсный метод изучения очень быстро протекающих ионных реакций в водных растворах. Эйген, Шён** (Stoßspannungsverfahren zur Untersuchung sehr schnell verlaufender Ionenreaktionen in wässeriger Lösung. Eigen M., Schoen J.), Z. Elektrochem., 1955, **59**, № 6, 483—494 (нем.)

См. РЖХим, 1955, 54650.

77589. **Полярографический метод определения скорости диссоциации кислот. Рюэчи** (Polarographische Methode zur Bestimmung der Dissoziationsgeschwindigkeit von Säuren. Rüetschi Paul), Z. phys. Chem. (Frankfurt), 1955, **5**, № 5—6, 323—332 (нем.)

Изложена теория метода, являющегося развитием так называемого способа тока реакции (РЖХим, 1955, 36954), применительно к к-там, анионы и недиссоциированные молекулы которых сами не восстанавливаются на капельном электроде. Для получения четкой водородной волны и исследования зависимости тока насыщения от скорости капания к буферному р-ру добавляется восстанавливающееся, при относительно положительном потенциале в-во (напр. азобензол). Метод применим для к-т с константой диссоциации $< 10^{-5}$. Константы скорости диссоциации и рекомбинации уксусной к-ты в водно-спиртовом р-ре равны соответственно $2{,}1 \cdot 10^5$ сек.$^{-1}$ и $4{,}4 \cdot 10^{10}$ *л/моль сек.* В. А.

77590. **Реакции газообразного водорода в растворе. Уинфилд** (Reactions of hydrogen gas in solution. Winfield M. E.) Revs Pure and Appl. Chem., 1955, **5**, № 4, 217—246 (англ.)

Обзор. Библ. 72 назв. Л. О.

77591. **О системе H_2O_2— Fe^{2+} — Fe^{3+} (Краткое сообщение). Абель** (Zum System H_2O_2, Fe^{2+}, Fe^{3+}-Ion (Kurze Mitteilung). Abel E.), Monatch. Chem., 1956, **87**, № 1, 244 — 245 (нем.)

Автор подтверждает правомерность предположения Кристиансена (РЖХим, 1956, 74406) о механизме установления равновесия в системе H_2O_2 — Fe^{2+} — Fe^{3+}. А. Р.

77592. **Обмен радиоактивного иона циана с октацианидными комплексами вольфрама. Гуднау, Гарнер** (Exchange of radiocyanide ion with tungsten octocyanide complexes. Goodenow Elden L., Garner Clifford S.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 20, 5268—5271 (англ.)

Обмен иона CN^- между меченым цианидом $NaC^{14}N$ (**I**) и октациановольфраматами калия $W(CN)_8^{3-}$ (**II**) или $W(CN)_8^{4-}$ (**III**) за 111—123 дня не наблюдается при 25° и равновесных pH. Это согласуется с принадлежностью **II** и **III** к типу комплексов с «инертными» внутренними электронными орбитами (Taube H., Chem. Rev., 1952, **50**, 69). При освещении р-ров лампой 100 *вт*, обмен при 25° наблюдается и имеет полупериод 250—290 час., независимо от конц-ии **I** и комплекса, что авторы объясняют фотовосстановлением **II** в **III**, сопровождающимся вытеснением CN^- водой из **III**. Это согласуется с наблюдаемым изменением pH при освещении. Подробно описано получение **I**, **II** и **III**. После обмена CN^- вытеснялся из **I** посредством 0,2 н. H_2SO_4, не разлагающего комплекса. Активность его измерялась в виде $Zn(CN)_2$ на торцевой счетной трубке. А. Б.

77593. **Нуклеофильность цианид-иона. Хоторн, Хаммонд, Грейбилл** (The nucleophilicity of the cyanide ion. Hawthorne M. Frederick, Hammond George S., Graybill Bruce M.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 2, 486—488 (англ.)

С целью определения нуклеофильности иона CN^- сравнены скорости р-ций KCN и KOH с CH_3J при 25,5° в 50%-ном водн. р-ре диоксана. Константы скорости р-ций равны соответственно $4{,}4 \cdot 10^{-1}$ и $1{,}6 \cdot 10^{-2}$ *л/моль мин.* Показано, что нуклеофильность *n* иона CN^- подчиняется предложенному ранее правилу Суэйна и Скотта (РЖХим, 1955, 3460). Обсуждаются причины несоответствия *n* и окислительного потенциала $2CN^- \rightleftarrows (CN)_2 + 2e^-$ (РЖХим, 1956, 74399). А. Р.

77594. **Исследование окисления красного фосфора перманганатом калия в кислом растворе. Венугопалан, Матхан** (Studies on the oxidation of red phosphorus by potassium permanganate in an acid medium. Venugopalan M., Mathai K. U.), Z. analyt. Chem., 1956, **151**, № 4, 262—268 (англ.)

Изучена р-ция окисления красного P кислым р-ром $KMnO_4$: на 1 моль P расходуется 1 моль $KMnO_4$. Р-ция применена для титрометрич. определения красного P. Кинетика окислительно-восстановительного процесса показывает, что р-ция является бимолекулярной. Исследование влияния т-ры на константу скорости (*K*), а также изменение *K* в зависимости от конц-ии окислителя позволило определить энергию активации р-ции. В. С.

77595. **Каталитическое восстановление кобальта в аммиачных растворах сульфата кобальта. Канеко, Уодсуэрт** (The catalytic reduction of cobalt from ammonical cobalt sulfate solutions. Kaneko Thomas M., Wadsworth Milton E.), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 4, 457—462 (англ.)

Кинетика восстановления аммиачных р-ров $CoSO_4$

водородом изучалась при т-рах 150—245° и давл. 10—50 *атм* путем электролитич. определения Co в пробах, отбираемых по ходу р-ции. Р-ция идет с измеримой скоростью лишь в присутствии графита и скорость изменяется линейно с изменением конц-ии графита в диапазоне 40—240 *мг/л*. Скорость растет экспоненциально с ростом давления H_2 и проходит через максимум при соотношении $CoSO_4 : NH_3 = 1 : 2$. Энергия активации процесса 15,7 *ккал/моль*. Катализ, по мнению авторов, осуществляется в результате обратимого восстановления водородом хиноидных групп, находящихся на поверхности графита, до фенольных групп, способных восстанавливать комплекс $[Co(NH_3)_2(H_2O)_4]^{2+}$ (**I**). Это подтверждается сильным катализирующим действием гидрохинона и пирокатехина, тогда как не дающий хиноидной формы резорцин не обладает каталитическим действием. Лимитирующей стадией является образование промежуточного соединения в результате перехода двух атомов H от фенольной формы катализатора к **I**. Д. К.

77596. **Разложение смеси гипохлорит-гипобромит в интервале pH 7-10. Левин, Авраами** (The decomposition of hypochlorite-hypobromite mixtures in the pH range 7—10. Lewin Menachem, Avrahami Menashe), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 17, 4491—4498 (англ.)

Разложение смеси гипохлорита и гипобромита, изучавшееся при 25° в интервале pH 7—10, идет с образованием хлората и бромата. Добавка гипобромита к гипохлориту уменьшает период полураспада на три порядка. Р-ции разложения гипохлорита и гипобромита в отдельности следуют второму порядку. Авторы приходят к заключению, что р-ция определяется следующей схемой: $HOCl + HOBr \rightarrow HClO_2 + H^+ + Br^-$ (k_1') (медленно); $HClO_2 + HOBr \rightarrow ClO_3^- + 2H^+ + Br^-$ (быстро); $HOCl + HOBr \rightarrow HBrO_2 + H^+ + Cl^-$ (k_3') (медленно); $HBrO_2 + HOCl \rightarrow BrO_3 + Cl^- + 2H^+$ (быстро).

Максим. конц-ия $HClO_2$, рассчитанная с учетом констант скоростей приведенных р-ций, составляет <1% от конц-ии гипохлорита; максим. конц-ия $HBrO_2$ — менее 2,3% от конц-ии гипобромита. k_1' и k_3' увеличиваются с уменьшением pH. Добавки хлоридов и $HBrO_3$ увеличивают скорость разложения смеси. Ф. Д.

77597. **Изучение реакций политионатов с помощью меченой серы. II. Реакции тетратионатов и пентатионатов. Еременко Р. К., Бродский А. И.**, Ж. общ. химии, 1955, **25**, № 7, 1241—1250

См. РЖХим, 1956, 42931. Часть I см. РЖХим, 1955, 31249. Х. Б.

77598. **Разложение мочевины в водной среде. Шоу, Бордо** (The decomposition of urea in aqueous media. Shaw William H. R., Bordeaux John J.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 18, 4729—4733 (англ.)

Превращение мочевины (**I**) в NH_4OCN в водн. р-рах изучалось при 60—100° и начальных конц-иях **I** 0,006—1,2 *M* в запаянных трубках. Методика анализа описана ранее (РЖХим, 1955, 46181). Р-ция 1-го порядка относительно **I**. Прибавление H_2SO_4 до 0,25 *M* почти не влияет на скорость р-ции, но удваивает скорость образования NH_4^+ вследствие перехода CNO^- в присутствии к-ты в NH_4^+. Энергия активации р-ции равна 32,7 *ккал/моль*, предэкспоненциальный множитель составляет $5 \cdot 10^{14}$ сек.$^{-1}$. Скорость р-ции почти не зависит от природы аниона сильной к-ты и ионной силы р-ра. А. Р.

77599. **Кинетическое изучение окисления ароматических соединений перманганатом калия. Часть IV. *н*- и *изо*-пропил-бензол. Каллис, Ладбери** (Kinetic studies of the oxidation of aromatic compounds by potassium permanganate. Part IV. n-and iso-Propylbenzene. Cullis C. F., Ladbury J. W.), J. Chem. Soc., 1955, Dec., 4186—4190 (англ.)

Окисление *н*-пропилбензола (**I**) и *изо*-пропилбензола (**II**) в 54%-ной водной CH_3COOH идет практически без разрыва кольца, причем образуется в случае **I** 5,4%, а в случае **II** 18,3% CO_2. Это указывает, что в случае **I** окисление идет преимущественно до бензойной к-ты и CH_3COOH, а в случае **II** до CO_2 и ацетофенона с последующим частичным окислением последнего до бензойной к-ты. Скорость окисления пропорциональна [**I**] или [**II**] и [$KMnO_4$]. В случае **II** в начальный период наблюдается быстрое окисление, сменяющееся более медленным автоускоряющимся процессом. Опыты с тщательно очищенным **II** показывают, что быстрая начальная стадия не может быть отнесена на счет какой-либо примеси. Добавка Mn^{2+} ускоряет процесс, добавка пирофосфата, связывающего активные ионы Mn^{3+}, замедляет р-цию, причем оба иона в случае **II** влияют только на вторую стадию. Бимолекулярная константа скорости окисления **I** равна $1{,}50 \cdot 10^{10} \exp(-14\,400/RT)$ *л/моль мин*. Начальная скорость окисления **II** при 50° в ~10 раз больше скорости окисления **I**. Часть **III** см. РЖХим, 1956, 64507. Д. К.

77600. **Кинетика конденсации оксибензойных альдегидов с солянокислым гидроксиламином и фенилгидразином в водно-спиртовых растворах. Кнорре Д. Г.**, Ж. физ. химии, 1956, **30**, № 4, 753—762

Кинетика взаимодействия салицилового (**I**), *M*- (**II**) и *n*-оксибензальдегида (**III**) с $NH_2OH \cdot HCl$ (**IV**) и $C_6H_5NHNH_2 \cdot HCl$ (**V**) изучалась путем определения выделяющейся по ходу р-ции HCl в 95%-ном водн. CH_3OH. Во всех случаях, кроме р-ции **III** с **V**, кинетика р-ции хорошо описывается ур-нием $dx/dt = k(a-x)(b-x)/x$, где x — конц-ия HCl, a, b — начальные конц-ии альдегида и карбонильного реагента. Скорость р-ции падает при добавлении HCl и не зависит от ионной силы р-ра. Р-ция **I** с **IV** и **V** в несколько раз быстрее, чем р-ции **II** и **III** с **IV** и **V**. При р-ции с **IV** константы скорости при 200° (мин.$^{-1}$, первая цифра) и энергия активации (*ккал/моль*, вторая цифра) равны: для **I** 0,228, 14,5, **II** —, 16,0; **III** —, 13,5; для р-ции с **V** при 34° в случае **I** 0,0081, 14,2; **II** 0,000415, —. Кинетика р-ции согласуется с механизмом $RCHO + NH_3OH^+ \rightleftarrows RCH(OH)NH_2OH^+$ (быстро) $RCH(OH)NH_2OH^+ + OH^- \rightarrow RCH(OH)NHOH + H_2O$ (медленно) $RCH(OH)NHOH \rightarrow RCHNOH + H_2O$ (быстро), предложенным для р-ций этого типа Гамметом. Д. К.

77601. **Процессы молекулярной диссоциации в растворе. Часть III. Скорость диссоциации некоторых инициаторов полимеризации. Баун, Халфорд** (Molecular dissociation processes in solution. Part III. The rate of dissociation of some polymerisation initiators. Bawn C. E. H., Halford R. G.), Trans. Faraday Soc., 1955, **51**, № 6, 780—785 (англ.)

Методом обесцвечивания дифенилпикрилгидразила (Части I и II см. Bann, Mellish, Trans. Faraday Soc., 1951, **47**, 1216) определены скорости диссоциации перекисей ацетила (**I**), лауроила (**II**) и азо-*бис*-(1-карбометокси-3-метилпропана) (**III**). В р-ре бензола получены следующие значения для энергии активации *E* в *ккал/моль* (первая цифра) и предэкспонента (вторая цифра) (10^{-14} сек.$^{-1}$): **I** 30,5, 1,74; **II** 30,4, 7,84; **III** 28,4, 0,763. В р-ре CCl_4 величины *E* и *A* мало отличаются от указанных выше. В. С.

77602. **Замечание к кинетике полимеризации (краткое сообщение). Абель** (Notiz zur Polymerisationskinetik (kurze Mitteilung). Abel E.), Monatsch. Chem., 1956, **87**, № 2, 373—374 (нем.)

При рассмотрении кинетики полимеризации фосфорнитрилхлорида (РЖХим, 1956, 47201) автор предлагает учитывать обратимость р-ции образования первичных монорадикалов, инициирующих полимеризацию. Х. Б.

77603. **Кинетика разложения перекисей в растворителях. Часть I. Перекись циннамоила. Нанди, Шаха,**

Палит (Kinetics of decomposition of peroxides in solvents. Part I. Cinnamoyl peroxide. Nandi U. S., Saha N. G., Palit Santi R.), J. Indian Chem. Soc., 1955, **32**, № 6, 391—398 (англ.)

Скорость распада перекиси циннамоила (**I**) при 60 и 80° в различных р-рителях растет в ряду: хлорбензол, хлороформ, бензол, толуол, метилэтилкетон, этилацетат, уксусная к-та. Скорость р-ции не подчиняется ур-нию первого порядка и существенно зависит от исходной конц-ии **I**. Добавление O_2 и гидрохинона тормозит распад **I**. Авторы считают, что механизм р-ции включает мономолекулярный распад **I** на радикалы (k — константа скорости этой стадии) и последующий индуцированный распад **I** при участии этих радикалов (k_i). Значительно большая скорость окисления **I** по сравнению с перекисью бензоила связана именно с индуцированным окислением: значения k, рассчитанные для обоих случаев, примерно одинаковы, тогда как k_i для **I** значительно больше, чем для перекиси бензоила. Энергия активации распада **I** в этилацетате и толуоле, вычисленная из значений k при 60 и 80°, равна соответственно 26,5 и 23,9 *ккал/моль*, из k_i 26,7 и 22,9 *ккал/моль*. З. М.

77604. **Образование гидроперекисей при автоокислении олефинов. Харгрейв, Моррис** (Hydroperoxide yields of autoxidized olefins. Hargrave K. R., Morris A. L.), Trans. Faraday Soc., 1956, **52**, № 1, 89—97 (англ.)

Проведена сравнительная оценка хим. методов анализа перекисей и показано, что применение $SnCl_2$ позволяет количественно определять гидроперекиси в присутствии диперекисей. Определены кол-ва поглощенного O_2 и образовавшихся гидроперекисей при автоокислении 20 олефинов различного строения при 55—75°. При окислении циклогексана и его замещенных, 1,4-диенов, диметилгептена и др. 95—100% поглощенного O_2 определяется в виде гидроперекисей, для некоторых олефинов выход гидроперекисей значительно меньше: октен-1 69,7%, 2-метилнонен-1 42% и т. д. Сопоставляя выход гидроперекисей с реакционноспособностью группы CH_2, находящейся в α-положении к двойной связи в молекуле олефина, авторы приходят к выводу, что при уменьшении реакционноспособности этой группы наряду с р-цией $RO_2^{\cdot} + RH \rightarrow RO_2H + R^{\cdot}$ приобретает существенное значение присоединение радикала RO_2 к двойной связи в молекуле олефина (RH) с образованием диперекисей. В соответствии с этим авторы вводят поправку в механизм окисления олефинов, предложенный ранее (Bolland, Quart. Rev., 1949, **3**, 1). З. М.

77605. **Изотопный эффект дейтерия на скорость гидратации и гидролиза водного $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$ и $[Co(NH_3)_5Br]^{2+}$. Адамсон, Басоло** (Deuterium isotope effect on the aquation and hydrolysis rates of aqueous $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$ and $[Co(NH_3)_5Br]^{2+}$. Adamson Arthur W., Basolo Fred), Acta chem. scand., 1955, **9**, № 8, 1261—1274 (англ.)

Скорость гидратации и гидролиза $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$ (**I**) и $[Co(NH_3)_5Br]^{2+}$ (**II**) в H_2O и D_2O изучалась спектрофотометрически. $[Co(ND_3)_5Cl]Cl_2$ (**III**) получен следующим образом. Р-р $[Co(NH_3)_5H_2O]Cl_2$ (**IV**) в 99%-ной D_2O подщелачивался добавлением металлич. Na, и получающийся р-р $[Co(ND_3)(OD)]^{2+}$ (**V**) подкислялся сухим HCl и нагревался на водяной бане до полного осаждения **III**. **III** обменивается с H_2O медленно в кислой и быстро в щел. среде. Определены следующие величины коэфф. поглощения при 550 *mμ* в H_2O и D_2O: **I** 46,8; 46,5; **III** 46,5; 47,6; **IV** 21,0; 18,5; $[Co(ND_3)H_2O]Cl_3$ 19,2; —; $[Co(ND_3)D_2O]Cl_3$—; 19,2; при 550 *mμ* $[Co(NH_3)_5OH]Cl_2$ в H_2O 66,8; **V** в D_2O 69,2. Данные, полученные спектрофотометрически, хорошо согласуются с данными, полученными путем титрования по OH^- или Cl^-. Р-ция гидролиза **I** в H_2O идет по второму порядку с энергией активации 28,7 *ккал/моль* и энтропией активации при 18° 37 энтр. ед. Скорость гидролиза **III** в D_2O составляет 56 и 63% при 18 и 2,5° от скорости гидролиза **I** в H_2O. Скорость гидратации **I** и **III** определялась в H_2O и D_2O при pH 1; скорость уменьшается на ~65%, если D введен или в комплекс, или в р-ритель, или в оба субстрата. Гидратация **II** в D_2O идет на 25% медленнее, чем в H_2O. Авторы предполагают, что гидролиз идет через предварительное установление кислотно-основного равновесия, а в р-ции гидратации играют большую роль водородные связи групп NH_3 или ND_3 с молекулами воды как р-рителя. А. Р.

77606. **О кислотном катализе гидролиза уксусного ангидрида в уксусной кислоте. Иверно** (Sur la catalyse acide de l'hydrolyse de l'anhydride acétique dans l'acide acétique. Yvernault Théophile), C. r. Acad. sci., 1955, **241**, № 5, 485—487 (франц.)

Катализ гидролиза $(CH_3CO)_2O$ посредством H_2SO_4 и $HClO_4$ в CH_3COOH не связан простой зависимостью с функцией Гамметта. На основании кинетич. данных предполагается взаимодействие между неионизированными молекулами катализатора и $(CH_3CO)_2O$ с обратимым образованием ацетилсульфата или ацетилперхлората и ассоциация катализатора с H_2O с образованием каталитически неактивного продукта. М. Л.

77607. **Кинетика реакций сольволиза. IV. Дискуссия. Вилпютте-Стейнерт, Фиренс. V. Сольволиз парахлорметиланизола и парахлорметилтолуола. Адам-Брирс, Биворт, Фиренс** (Étude cinétique des réactions de solvolyse. IV. Discussion générale. Wilputte-Steinert L., Fierens P. J. C.), V. Solvolyses des para-chlorométhylanisole et para-chlorométhyltoluène. Adam-Briers M., m-me, Bivort P., Fierens P. J. C.), Bull. Soc. chim. belges, 1955, **64**, № 7-8, 308—332, 1956, **65**, № 5-6, 501—510 (франц.; рез. англ.)

IV. Обсуждается механизм S_N1 сольволиза органич. галоидопроизводных. Показано, что как ур-ние Винштейна и Грюнвальда (1) (Winstein S., Grunwald E., Jones H. W., J. Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, 2700), так и ур-ние Свейна и Диттмара (сообщение III, РЖХим, 1956, 50242) для скорости сольволиза основаны на следующих приближениях: изменение свободной энергии, характеризующее переход из начального в переходное состояние ΔF^*, рассматривается как сумма двух слагаемых: 1-е — изменение свободной энергии ΔF_0^*, не зависящее от природы р-рителя, и 2-е — произведение из f-функции ионизационных и электрофильных свойств р-рителя и константы L', характеризующей природу галоидопроизводного $\Delta F^* = \Delta F_0^* + L'f$. Ур-ние (1) лучше выражается в форме $(\lg k_{A\,a} - \lg k_{A\,b}) / (\lg k_{B\,a} - \lg k_{B\,b}) = L_A / L_B = m_{AB}$, где $L = -L' / 2{,}303\,RT$, A и B — галоидопроизводные, подвергающиеся сольволизу в средах a и b. Изучение сольволиза третичного хлористого бутила (**I**), хлористого α-метилаллила (**II**), хлористого α-фенилэтила (**III**), хлористого α, α-диметилнеопентила (**IV**) и хлористого α-фенилнеопентила (**V**) в различных средах показало, что сольволиз протекает по механизму S_N1 (РЖХим, 1956, 50242). Ур-ние (1) справедливо для сольволиза **I** и **II** и не выполняется для **III**, **IV** и **V**. Определенные из этого ур-ния для сольволиза **I**, **II**, **III**, **IV** и **V** ионизационные мощности р-рителей различаются между собой. Авторы считают, что колич. шкала ионизационных мощностей, данная Винштейном и Грюнвальдом, не может считаться правильной. Неучет ряда факторов (поляризуемость, растворимость, стерич. особенности) приводят к отклонению кинетики сольволиза ряда галоидопроизводных от ур-ния (1).

V. Изучен кондуктометрич. методом сольволиз парахлорметиланизола (**VI**) в смеси диоксан — вода и пара-

ХИМ

хлорметилтолуола (**VII**) в смесях: диоксан — вода, диоксан — HCOOH и H_2O— HCOOH. Анализ кинетич. данных показывает, что сольволиз **VI** и **VII** несколько отличен от механизма S_N1. С. П.

77608. Влияние алкильных групп на скорости реакций в растворах. Часть VI. Катализированная кислотами прототропия диалкилкетонов. Эванс, Янг. Часть VII. Образование иодистого фенилтриалкиламмония в метиловом спирте. Эванс (The influence of alkyl groups upon reaction velocities in solution. Part VI. The acid-catalysed prototropy of dialkyl ketones. Evans D. P., Young J. R.), Part VII. The formation of phenyltrialkylammonium iodides in methyl alcohol. Evans David P.), J. Chem. Soc., 1954, Apr., 1314—1316; 1316—1318 (англ.)

VI. Измерялись скорости бромированиями 8 *мл* диалкилкетонов в 75%-ной CH_3COOH в присутствии катализатора $HClO_4$ (0,5 *М*) при 15—55°. Скорость бромирования убывает в порядке $(C_2H_5)_2CO$, (*н*-$C_3H_7)_2CO$, (CH_3) (*трет*-C_4H_9) CO, (C_2H_5) (*трет*-C_4H_9) CO, (C_3H_7) (*трет*-C_4H_9) CO, $(C_3H_7)_2$ CO, (*изо*-C_3H_7) (*трет*-C_4H_6) CO, $(CH_3)_2$ CO. Авторы предлагают объяснение различий в значениях E и lg *PZ* с точки зрения эффекта сверхсопряжения, индукционного эффекта и стерических затруднений.

VII. Р-ция диалкиланилов с CH_3J изучалась в абс. CH_3OH при трех т-рах. В случае диметил-(**I**), этилметил-(**II**), метилпропил-(**III**) и дибутиланилина (**IV**) удовлетворительно соблюдался 2-й порядок р-ции. В остальных случаях наблюдался слабый автокатализ и константа 2-го порядка определялась по начальной скорости р-ции. Энергия активации E (в *ккал/моль*) и lg *PZ* (в *л моль*$^{-1}$ *сек*$^{-1}$) равны соответственно для **I** 15,2 и 6,9; для **II** 15,4 и 6,9; для **III** 15,4 и 6,7; для **IV** 18,0 и 7,7; для $C_6H_5N(C_2H_5)$-*н*-C_3H_7 19,0 и 8,2; для C_6H_5N (*н*-$C_3H_7)_2$ 19,06 и 8,1 для $C_6H_5N(C_4H_9)_2$ 19,0 и 8,1. Полученную зависимость E от природы алкильных групп автор связывает с стерическими эффектами алкильных групп. Часть V см. РЖХим, 1956, 54314 А. Ш.

77609. Реакции арилсульфоновых эфиров. II. Алкильная группа. Лотон, Робертсон (Reactions of arylsulphonic esters. II. The alkyl group. Laughton P. M., Robertson R. E.), Canad. J. Chem. 1955, **33**, № 7, 1207—1215 (англ.)

Изучалась кинетика сольволиза различных бензол- и толуолсульфонатов в H_2O и C_2H_5OH, протекающего по схеме $R'OH + ArSO_3R = ROR' + ArSO_3H$. Приведены скорости р-ций при разных т-рах, величины энергии активации и предэкспоненциального множителя для бензолсульфонатов, R'-CH_3, C_2H_5, *н*-C_3H_7, *изо*-C_3H_7, *н*-C_4H_9, *изо*-C_4H_9, *н*-C_5H_{11}, *н*-C_6H_{13}, $CH_3O(CH_2)_2$, $C_2H_5O(CH_2)_2$, $C_2H_5O(CH_2)_3$ и толуолсульфонатов, R-*нео*-C_5H_{11}, C_2H_5O-$(CH_2)_2$, $C_2H_5O(CH_2)_3$, $(C_2H_5O)_2C(CH_2)_2$, $NC(CH_2)_2$. Сообщение 1 см. РЖХим, 1956, 61070. А. Р.

77610. По поводу статьи «Обменные реакции дейтерированных производных бензола с амидом калия в жидком аммиаке». Шатенштейн А. И., Ж. физ. химии, 1956, **30**, № 3, 714

Статью см. РЖХим, 1956, 31992. Автор отмечает, что исследование водородного обмена между органич. соединениями в жидком NH_3 были начаты им в 1947 г. и первая публикация появилась в 1950 г. Х. Б.

77611. Кинетика реакций бензольных растворов некоторых жирных кислот с натрием. Гиндин Л. Г., Мискинова Т. А., Путилова И. Н., Докл. АН СССР, 1956, **105**, № 4, 683—686

Кинетика взаимодействия металлич. Na, заключенного в трубочки длиной 4—5 *мм* и внутренним диам. 2,4 *мл*, с бензольным р-ром масляной (**I**) и лауриновой (**II**) к-т изучалась по скорости выделения H_2. При конц-иях к-ты выше 0,5—1 н. скорость пропорциональна конц-ии к-ты, мономолекулярные константы скорости равны при 20° для **I** 6,1·10^{-6}, для **II** 1,7·10^{-7} мин.$^{-1}$, энергия активации для **I** и **II** 13,5 *ккал*. При малых конц-иях к-ты наблюдаются отклонения от мономолекулярного закона из-за образования средней соли, плохо растворимой в бензоле и экранирующей Na от р-ра. В более концентрированных р-рах образуется хорошо растворимая кислая соль; в случае **I**, судя по криоскопич. данным, она имеет состав $C_3H_7COONa \cdot 4C_3H_7COOH$. Д. К.

77612. Механизм конверсии *цис*-модификации эфиров ненасыщенных высших жирных кислот в *транс*-модификацию под действием двуокиси азота. Хан (Mechanism of the conversion of *cis*- to *trans*-modifications of the unsaturated higher fatty acid esters by nitrogen dioxide. Khan N. A.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 12, 2447—2448 (англ.)

Путем спектрального анализа (ИК- и УФ-спектры поглощения) продуктов р-ции изучалось действие N_2O, NO и NO_2 на метилолеат (**I**) и метиллиноленат (**II**). Установлено, что N_2O не реагирует с **I** и **II**. В присутствии NO и NO_2 образуются азотсодержащие продукты; NO_2, кроме того, приводит к изомеризации *цис*-изомера в *транс*-, причем р-ция идет с разогревом. При более мягком проведении процесса (р-ция в пленке **II**) установлено, что до появления *транс*-изомера образуется промежуточный продукт с максимумом поглощения при 301 *mμ*, далее исчезающий по мере образования *транс*-**II**. Это, по мнению автора, указывает на образования молекулярного соединения **II** с NO_2, обладающего свободным вращением по месту двойной связи. Д. К.

77613. Механизм фенолформальдегидной реакции под каталитическим действием щелочи. Фицджералд, Мартин (The mechanism of the alkali catalysed phenol-formaldehyde reaction. Fitzgerald J. S., Martin R. J. L.), Austral. J. Chem., 1955, **8**, № 2, 194—214 (англ.)

Изучалась кинетика р-ции H_2CO с 2,3,4,5-тетраметилфенолом (**I**) при 60° в смеси диоксан-H_2O (1 : 10) и с 2,6-ксиленолом (**II**) при 40 и 60° в H_2O в присутствии NaOH. Конц-ия **I** определялась цианидным методом. Скорость р-ции H_2CO с **II** в присутствии избытка NaOH пропорциональна конц-ии феноксидного иона в степени 1,4, конц-ии H_2CO в степени 1,4 и конц-ии свободной NaOH в степени —0,4. Предполагается, что р-ция идет через стадию р-ции феноксидного иона с H_2CO. Участие иона $^+CH_2OH$ в этой р-ции маловероятно. Механизм, заключающийся в образовании полуформаля с последующей перегруппировкой в фенолоспирт, не согласуется с эксперим. данными. В присутствии фенола р-ция осложняется протеканием р-ции Канниццаро, однако последняя идет с большим индукционным периодом (5 час.) и не влияет на результаты в начальных стадиях р-ции. Другой побочной р-цией является образование 2,2-дигидрокси-3,3,4,4,5,5,6,6-октаметилдифенилметана в результате р-ции H_2CO с фенолоспиртом, однако эта р-ция также не протекает в начальной стадии. И. Т.

77614. Реакция *п*-нитробензилбромида и хлорида с бромистым литием. Бауэрс, Стертевант (The reaction of *p*-nitrobenzyl bromide and chloride with lithium bromide. Bowers Spotswood D., Jr, Sturtevant Julian M.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 18, 4903—4907 (англ.)

Скорость р-ции обмена галогенами *п*-нитробензилбромида (**I**) и *п*-нитробензилхлорида (**II**) с LiBr, содержащим Br^{82}, в ацетоне (5% CH_3OH и 0,5% H_2O) определялась при 0° и 30° по активности Br^{82} и весовым методом. Период полураспада Br^{82} равен в 35,3 ± 0,3 часа. Степень диссоциации LiBr определялась по ур-нию Бьеррума, коэфф. активности — по теории Дебая — Гюккеля. Суммарная константа скорости р-ции k в пределах ошибок опыта описывается ур-нием Акри: $k = (1 - \alpha) k_м + \alpha k_и$, где $k_м$ и $k_и$ — константы скорости соответственно для недис-

социированной молекулы и иона. Найдено, что $k_м \ll k_н$, причем для р-ции I с LiBr $k_м \approx 0$. Энергии активации р-ции I + Br^- и II + Br^- равны 16,3 и 21,5 *ккал/моль*. Р-ция II + Br^- эндотермична. Атака Br^- на связь С — галоген в I происходит при 30° в 310 раз быстрее, а при 0° в 800 раз быстрее, чем в II. А. Р.

77615. **Введение к 5-му интернациональному симпозиуму по горению. Хоттел** (Introduction to the fifth symposium (international) on combustion. Hottel Hoyt C.), 5th Sympos. (Internat.) Combust., 1954, New York, Reinhold Publ. Corp., 1955, XXV—XXVI (англ.)

77616. **Химическая кинетика горения углеводородов. Эльбе** (Chemical kinetics of hydrocarbon combustion. Elbe Guenther von), 5th Sympos. (Internat.) Combust., 1954, New York, Reinhold Publ. Corp., 1955, 79—85 (англ.)
Обзор. Библ. 24 назв. Э. Б.

77617. **Процессы соударения при горении углеводородов. Уббелоде** (Survey of collision processes in the combustion of hydrocarbons. Ubbelohde A. R.), 5th Sympos. (Internat.) Combust., 1954, New York, Reinhold Publ. Corp., 1955, 74—79 (англ.)
Обзор. Библ. 13 назв. Э. Б.

77618. **Кинетика элементарных газофазных реакций при высоких температурах. Шулер** (On the kinetics of elementary gas phase reactions at high temperatures. Shuler Kurt E.), 5th Sympos. (Internat.) Combust., 1954, New York, Reinhold Publ. Corp., 1955, 56—74 (англ.)
Обзор. Библ. 52 назв. Э. Б.

77619. **Проблемы горения в двигателях внутреннего сгорания. Ловелл** (Combustion problems in internal combustion engines. Lovell W. G.), 5th Sympos. (Internat.) Combust., 1954, New York, Reinhold Publ. Corp., 1955, 1—7 (англ.)

77620. **Проблемы горения в дизелях. Швейцер** (Combustion problems in diesel engines. Schweitzer P. H.), 5th Sympos. (Internat.) Combust., 1954, New York, Reinhold Publ. Corp., 1955, 7—10 (англ.)

77621. **Проблемы горения в ракетных двигателях жидкого топлива. Пеннер, Датнер** (Combustion problems in liquid-fuel rocket engines. Penner S. S., Datner P. P.), 5th Sympos. (Internat.) Combust., 1954, New York, Reinhold Publ. Corp., 1955, 11 — 29 (англ.) Э. Б.
Обзор. Библ. 84 назв.

77622. **Нерешенные проблемы горения твердых ракетных топлив. Геклер** (Unsolved problems in solid-propellant combustion. Geckler Richard D.), 5 th Sympos. (Internat.) Combust., 1954, New York, Reinhold Publ. Corp., 1955, 29—40 (англ.)
Обзор. Библ. 16 назв. Э. Б.

77623. **Проблемы турбо-реактивного сгорания. Ллойд** (Problems of turbo-jet combustion. Lloyd Peter), 5th Sympos. (Internat.) Combust., 1954, New York, Reinhold Publ. Corp., 1955, 40—48 (англ.)
Обзор. Библ. 5 назв. Э. Б.

77624. **Объемная скорость нагрева и высокотемпературная кинетика. Эйвери** (Space heating rates and high temperature kinetics. Avery W. H.), 5th sympos. (Internat.) Combust., 1954, New York, Reinhold Publ. Corp., 1955, 86—91 (англ.)
Обзор. Библ. 12 назв. Э. Б.

77625. **Теоретический расчет пространства, необходимого для сгорания за решетками в закрытой камере. Дженниссен** (A theory of space requirements for combustion behind grids in a closed duct. Jennissen Joseph), 5th Sympos. (Internat.) Combust., 1954, New York, Reinhold Publ. Corp., 1955, 91—100 (англ.)
Обзор. Библ. 14 назв. Э. Б.

77626. **Исследование пламен трехфтористого хлора. Скерроу, Вулфхард** (Studies of chlorine trifluoride flames. Skirrow G., Wolfhard H. G.), Proc. Roy. Soc., 1955, **A232**, № 1188, 78—87 (англ.). Исправления (Corrigendum), Proc. Roy. Soc. 1955, **A232**, № 1191, 577

Описаны спектры испускания диффузионных пламен ClF в струе N_2 с H_2, CO, CS_2, $CHCl_3$, CH_3OH, NH_3 и H_2O, а также при добавке к H_2 и $COCH_4$ и C_2H_2, а к ClF_3 O_2. В наиболее горячей зоне пламени предполагается почти полное хим. равновесие, что авторы объясняют сходством пламен CH_4 с $C_2H_2+H_2$ и CCl_4+H_2, и пламен CH_3OH с (CH_4+H_2) с добавкой O_2 к окислителю. Отмечаются следующие особенности пламен: высокая т-ра (до 4000° K), обильное выделение С в углеводородах с большим отношением С : Н и резкое усиление свечения при добавке к углеводороду H_2, что объясняется большой скоростью диффузии H_2 и перехватыванием им фтора, вследствие чего резко удлиняется время жизни радикалов C_2 и CN в зоне высоких т-р. Введение O_2 приводит к образованию OH, который, реагируя с C_2 и CN, ослабляет свечение пламени. А. С.

77627. **Условие стабилизации фронта горения и скорости распространения пламени на границах. Хитрин Л. Н., Гольденберг С. А.,** Докл. АН СССР, 1955, **103**, № 5, 861—863

Условие стабилизации пламени поджиганием свежей смеси рециркулирующими продуктами горения на стабилизаторе выводится из общего условия равенства скоростей теплоотдачи и тепловыделения от р-ции (РЖХим, 1956, 35375), которое в данном случае определяется массовой скоростью пламени: $Nu_{(кр.)} \approx ud/a$, где u — нормальная скорость пламени, d — размер стабилизатора, a — температуропроводность. Заменяя $Nu = A\,Re^n$, получают: $Re_{(кр.)} = AS^{1/n}$, вводя критерий стабилизации $S = ud/a$. Из обработки эксперим. данных получено $Re_{(кр.)} = 1{,}45\,S^2$, т. е. $n = 0{,}5$. Из условия стабилизации определяется скорость пламени на границе зажигания в неподвижной или ламинарно движущейся среде. А. С.

77628. **Структура области сгорания в газовой фазе пороха на труднолетучем растворителе. Хеллер, Гордон** (Structure of the gas phase combustion region of a solid double base propellant. Heller C. A., Gordon Alvin S.), J. Phys. Chem., 1955, **59**, № 8, 773—777 (англ.)

Т-ра поверхности пороха (55% нитроцеллюлозы с 12,6% N и 45% нитроглицерина), горящего в атмосфере He, изменяется с ~420° при 1 *ат* до ~1100° при 35 *ат*. Повышение т-ры газов по мере отхода от поверхности прекращается при беспламенном горении после достижения 1100—1200°. При горении с пламенем (>10,5 *ат*) в темной зоне наблюдается дальнейшее медленное повышение т-ры, при почти неизменном составе газов. Газы в темной зоне содержат около 41% CO, 30% NO, 11% CO_2, 9% H_2, 5% N_2, 1% C_2H_4, 1% CH_4, 0,5% HCN, 0,1% $(CN)_2$. После пламени NO превращается в N_2, количество CO_2 увеличивается на 20—30%, а CO — уменьшается на 10%, количество H_2 слегка возрастает, остальные газы исчезают. Предполагается, что скорость горения определяется теми р-циями отщепления NO_2 и взаимодействия NO_2 с углеводородами, которые протекают в «зоне пены» и «зоне шипения». Получающиеся газы отходят от поверхности, пока в них в результате р-ции (порядок р-ции ~1,4) не накопится количество активных центров, необходимое для начала цепных р-ций, протекающих в пламени. В. Ф.

77629. **О баллистике сложных зарядов применительно к закону горения с учетом различных значений гамма. Аггарвал** (On ballistics of composite charges for power law of burning taking account of different gammas. Aggarwal S. P.), Proc. Nat. Inst. Sci. India, 1955, **A21**, № 5, 342—349 (англ.)

XUM

77630. Ход некоторых реакций между порошкообразными веществами при приготовлении титаната свинца. Бергштейн (Průběh některých práškových reakcí při přípravě titaničitanu olovnatého. Bergstein Arnošt), Chem. listy, 1956, **50**, № 1, 3—10 (чеш.); Сб. чехосл. хим. работ, 1956, **21**, № 3, 542—550 (нем.; рез. русс.)

Изучено образование титаната свинца (**I**) при взаимодействии между порошкообразными в-вами: красной γ-PbO (**II**) с анатазом (**III**) или рутилом (**IV**) или **III** с карбонатом свинца (**V**). Путем дилатометрич., термич. и рентгенографич. методов анализов и измерений веса, размера зерен и плотности, а также по изменениям окраски при прокаливании и после охлаждения установлены начало, тип и соотношение отдельных процессов, имеющих место при прокаливании порошков до 1000°. В эквимолекулярных смесях **II** и **III** образование **I** начинается при 350°, в смесях **II** и **IV** — при 390°. При 400—500° наблюдается преимущественно окисление **II** до Pb_3O_4 (**VI**); выше 500°— образование **I**. В эквимолекулярных смесях **III** и **V** образование **I** начинается только после полного разложения **V**; начало образования **I** точно не установлено. При разложении **V** образуется смесь красной и желтой **II**, менее активная по отношению к окислению до **VI** и к образованию **I**, чем красная **II**. Устойчивость препарата **I**, полученного при прокаливании соответствующих порошков, по отношению к восстановлению и к термич. диссоциации тем выше, чем больше различие между максим. т-рой прокаливания и т-рой, при которой исходные в-ва количественно вступают во взаимодействие. V. Růžička

77631. Получение активных твердых тел путем термического разложения. Часть VI. Прокаливание гидроокиси магния. Грегг, Паккер (The production of active solids by thermal decomposition. Part VI. The calcination of magnesium hydroxide. Gregg S. J., Packer R. K.), J. Chem. Soc., 1955, Jan., 51—55 (англ.)

При 300—1400° изучено влияние т-ры прокаливания на термич. разложение гидроокиси магния, полученной осаждением KOH из р-ра $MgCl_2$ и тщательно отмытой (содержание Cl^- 0,015%, (образец I) и гидроокиси магния, полученной осаждением аммиаком из р-ра $MgSO_4$ и содержащей 1,22% SO_4^{2-} (образец II). Процесс дегидратации образцов I и II в основном происходит при 340—400°. Остаточные кол-ва H_2O ($<2\%$) удерживаются до 700°. Одновременно с дегидратацией образца II происходит резкое увеличение уд. поверхности (s) и теплоты погружения в CCl_4 (H_L); при дальнейшем росте т-ры s и H_L падают. У образца I увеличение s и H_L начинается при более низких т-рах, а последующее падение происходит медленнее, чем у II. Объем пор как у непрокаленного, так и у прокаленного образца I значительно больше, чем у II. Авторы считают, что SO_4^{2-} тормозит образование MgO, но ускоряет ее спекание, участвуя в поверхностной диффузии ионов. Часть V см. РЖХим, 1956, 64524. О. К.

77632. Дискуссия по статье Спаушуса, Хардта и Фоли «Реакция между серебряными сплавами и серой в минеральном масле. II. Исследование реакционных пленок и механизм реакции». — (The reaction of silver alloys with sulfur in mineral oil. II. Examination of reaction films and mechanism of reaction. H. O. Spauschus, R. W. Hardt, R. T. Foley. [Discussion]. —), J. Electrochem. Soc., 1954, **101**, № 12, 632 (англ.)

См. РЖХим, 1956, 22023.

77633. Самодиффузия в станнате цинка и двуокиси олова. Линднер, Энквист (Self-diffusion in zinc stannate and stannic oxide. Lindner Roland, Enqvist Olle), Arkiv kemi, 1956, **9**, № 5, 471—474 (англ.)

С помощью радиоизотопов Zn^{65} и смеси Sn^{119}, Sn^{121}, Sn^{123} и Sn^{125} изучена самодиффузия в таблетках $SnZn_2O_4$ (**I**) и SnO_2 (**II**), полученных спеканием порошков при 1400—1450°. В интервале 1000—1300° коэффициенты самодиффузии (D) Zn в **I** 37 exp $(-76\,300/RT)$; Sn в **I** $2{,}3\cdot10^5$ exp $(-109\,000/RT)$; Sn в **II** 10^6 exp $[(-118\,700 \pm \pm 3700)/RT]$ *см²сек⁻¹*. Скорость р-ции ZnO с **II** в твердом состоянии измерена при 1000—1150°. Полученные константы скорости близки к соответствующим значением D для Sn в **I** и ниже значений, найденных Александре и Вердучем (РЖХим, 1956, 46428). Энергия активации E образования **I** близка к E самодиффузии Sn в **I**. Отсюда сделан вывод, что скорость образования **I** определяется диффузией ионов Sn. О. К.

77634. Связь между константами уравнения Аррениуса в гетерогенном катализе и ее значение для процессов десорбции. Молинари (On the relation between the constants of the Arrhenius equation in heterogeneous catalysis and its significance for the desorption processes. Molinari Ettore), Z. phys. Chem. (DFR), 1956, **6**, № 1-2, 1—17 (англ.)

Показано, что так называемое «правило θ», т.е. соотношение $\ln k_0 = \ln B + \varepsilon / R\theta$ (1), (где ε — энергия активации, k_0 — предэкспоненциальный множитель в ур-нии Аррениуса, θ — т-ра пересечения прямых Аррениуса для различных контактов исследуемой серии, R — газовая постоянная, B — константа) выполняется при обмене $H_2 + D_2$ на серии ZnO-катализаторов, чистых и с добавками Ga_2O_3, Al_2O_3, Li_2O (РЖХим, 1954, 49523), а также на окислах Mo, W и U с недостатком кислорода; при обмене $H_2 + D_2$ на различных катализаторах, изученных Холмом и Блю (Industr. and Engng Chem., 1952, **44**, 107), (1) не имеет места. Автор указывает, что (1) не является тривиальным следствием ур-ния Аррениуса и предлагает новое истолкование «правила θ», основанное на предположении, что в стационарном состоянии при катализе энергия, необходимая для десорбции, если она является контролирующей стадией, поставляется адсорбирующимися молекулами. С этой точки зрения θ является т-рой равновесного состояния адсорбционного процесса, при которой экспериментально определяемая ε изменяется от ε десорбции до ε адсорбции. Если при достижении θ не происходит изменения ε, то «правило θ» носит, по мнению автора, чисто формальный характер и связано с тем, что скорости р-ции измеряются в узком интервале т-р вблизи θ. На основании предложенного механизма «индуцированной десорбции» можно объяснить ускорение десорбции в присутствии адсорбирующегося газа, а также ряд наблюденных закономерностей при дейтерообмене и пара-орто-превращении H_2. О. К.

77635. Электронные явления в полупроводниковом катализе. Исследование влияния примесей, растворенных в решетке закиси никеля, на ее каталитическую активность. Кейер Н. П., Рогинский С. З., Сазонова И. С., Докл. АН СССР, 1956, **106**, № 5, 859—861

При т-рах от комнатной до 350° изучено окисление CO на NiO, чистой и с добавками MgO; Li_2O; Cr_2O_3 или $Li_2O + Fe_2O_3$, образующими твердые р-ры с NiO. MgO, в кол-ве от 1 до 50 ат. % Mg^{2+} в NiO, значительно изменяет параметр решетки, но не влияет на энергию активации E окисления CO. При увеличении содержания Li^+ в NiO от нуля до 0,82 ат. % E линейно возрастает от 4,5 до 17,6 *ккал/моль*, симбатно с E растет предэкспоненциальный множитель в ур-нии Аррениуса; одновременно в изученном интервале т-р падает скорость р-ции. Введение Fe_2O_3 в NiO с добавкой 0,82% Li_2O понижает E и увеличивает скорость р-ции; введение 1,25 ат. % Fe^{3+} возвращает E к величине для чистой NiO. Введение Cr_2O_3 в NiO слабо влияет на каталитич. активность. Высказано предположение о решающем значении заряда катиона окисла, введенного в решетку, на каталитич. активность NiO. Данные показывают, что значительные изменения каталитич. активности вызывают только

ХИМ

окислы, заряды катионов которых отличны от заряда никеля в NiO. Действия M^{+} и M^{3+} противоположны и в эквиатомных кол-вах взаимно компенсируются. Изменения параметров решетки сами по себе не влияют на активность. О. К.

77636. **Гетерогенный катализ. Будар, Кан** (Heterogeneous catalysis. Boudart Michel, Kwan Takao), Industr. and Engng Chem., 1956, **48**, № 3, Part II, 562—569 (англ.)

Обзор основных работ в области гетерог. катализа, опубликованных в 1954 г. и в первой половине 1955 г. Библ. 121 назв. А. Ш.

77637. **Контактный катализ и равновесие. Энгелль** (Kontaktkatalyse und Gleichgewicht. Engell H.-J.), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1954, **276**, № 1-2, 57—71 (нем.)

Теоретически разбирается вопрос о соотношении между гетерог. хим. равновесием газ — твердое тело и каталитич. активностью этого твердого тела. Автор рассматривает равновесие, устанавливающееся вследствие происходящих в твердом теле электронных (хемосорбция) или ионных (включения в решетку) изменений и (или) вследствие р-ций в газовой фазе. Обсуждается влияние силового поля кристаллич. решетки на равновесное давление O_2 и на каталитич. активность окислов; рассматривается соотношение между «активной структурой» и каталитич. активностью. Сравнительно сильное влияние мельчайших примесей автор истолковывает как сдвиг электронного равновесия между катализатором и газовой фазой. Обсуждается зависимость между измеренными значениями энергии активации окисления CO на смешанных CuO-Cr_2O_3-катализаторах и фазовым составом этих последних. А. Ш.

77638. **Современное состояние научных исследований в области промышленного катализа. Шваб** (Der gegenwärtige Stand der wissenschaftlichen Erforschung der technischen Katalyse. Schwab Georg-Maria), Phys. Bl., 1956, **12**, № 3, 108—116 (нем.)

См. РЖХим, 1954, 42737.

77639. **Технические применения металлических катализаторов. I. (Предварительное сообщение). Мадьяр** (Fémkatal'zis a müszaki gyakorlatban. I. Magyar Miklos), Magyar kém. folyóirat, 1956, **62**, № 4, 143—144 (венг.; рез. нем.)

Описан прием, позволяющий быстро и с точностью, достаточной для практич. применений, проводить кинетич. анализ изотермич. процессов на металлич. катализаторах. В качестве примера разбирается кинетика окисления этилена на Ag-контакте. А. Ш.

77640. **О последовательности реакций гидрогенизации, циклизации и гидрогенолиза производных фурана над никелевыми катализаторами. Баландин А. А., Пономарев А. А.**, Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 4, 1146—1160

Более подробное изложение результатов работ авторов (РЖХим, 1956, 35406) см. также РЖХим, 1956, 74374. А. Ш.

77641. **Каталитическое действие окислов кобальта, железа, никеля и ванадия на реакцию углерода с водяным паром. Тадденем, Хилл** (Catalytic effects of cobalt, iron, nickel, and vanadium oxides on steam carbon reaction. Tuddenham W. M., Hill George Richard), Industr. and Engng Chem., 1955, **47**, № 10, 2129—2133 (англ.)

При 555—1140° изучена газификация водяным паром двух образцов графитированных угольных электродов как чистых, так и пропитанных р-рами $Co(NO_3)_2$, $Fe(NO_3)_3$, $Ni(NO_3)_2$ или NH_4VO_3 с последующим переводом солей в окислы Co, Fe или V. Очень малые добавки окислов значительно увеличивают скорость газификации. Скорость р-ции чистого углерода $w = k(a + bp)$, где p — давление ($CO + CO_2$), a — начальное кол-во активных центров углерода, k и b-константы. Близкая зависимость w от p наблюдается на углероде с добавками окислов Fe, Co и Ni; при добавке окисла V к углероду w постоянна, что указывает на диффузионное влияние. Энергия активации E газификации чистого углерода 72 *ккал/моль* — для одного образца и 36 *ккал/моль* — для другого. Добавки окислов изменяют E сложным образом. В случае добавок окислов Fe, Co и Ni при высоких т-рах наблюдался отрицательный температурный коэфф. На углероде с добавками окислов Fe и V при низких т-рах наблюдалось обратимое отравление, вероятно, вследствие адсорбции H_2. О. К.

77642. **Конверсия окиси углерода на подщелоченном активном угле. Сообщение 2. Ройен, Эрхард** (Die Kohlenoxyd-Konvertierung an alkalisierten Aktivkohle. 2. Mitteilung. Royen Paul, Ehrhard Fritz), Erdöl und Kohle, 1956, **9**, № 1, 19—24 (нем.)

Изучена конверсия CO на активных углях (АУ), содержащих KOOCH, KCl, KF и на АУ, содержащем K_2CO_3 и обработанном H_2S. Нулевой порядок р-ции по CO, наблюдающийся на АУ при 250° и конц-ии паров H_2O, равной 32,5 об. %, при повышении конц-ии паров H_2O и т-ры сменяется на первый, причем изменение порядка р-ции происходит лишь при одновременном понижении конц-ии CO ниже некоторого предела. Установлен первый порядок р-ции по H_2O. Авторы считают, что процесс протекает с участием ионов OH^-, образующихся при диссоциации H_2O на подщелоченном АУ, и предлагают следующую стадийную схему процесса в стационарном состоянии: 1) $CO + OH^- = [COOH^-] \rightarrow HCOO^-$; 2) $HCOO^- + HOH = HCOOH + OH^-$; 3) $HCOOH = CO_2 + H_2$. Сообщение I см. РЖХим, 1954, 25004. М. С.

77643. **Исследование влияния условий синерезиса и действия водяного пара на структуру и активность алюмомагнийсиликатных катализаторов. Зульфугаров З. Г., Топчиева К. В., Крылова А. В.**, Азэрб.ССР элмлэр академиясынын хэбэрлэри, Изв. АН АзербССР, 1955, № 11, 19—31 (рез. азерб.)

Синтетические катализаторы состава 3,7% Al_2O_3, 94,57% SiO_2, 2,94% MgO в течение 16 час. подвергались синерезису в р-ре Na_2SO_4 с pH 8,6, а также прокаливанию при 550° и обработке водяным паром при 750° в течение 8 час. В результате синерезиса при комнатной т-ре величины уд. поверхности (s), пористости, общего и уд. объема пор (v) увеличиваются, насыпной вес катализаторов уменьшается. При 65° как синерезис, так и обработка водяным паром приводят к уменьшению s и насыпного веса, увеличению v и резкому снижению активности катализаторов при крекинге газойля. Снижение активности катализаторов авторы объясняют значительным увеличением радиуса пор и уменьшением s. С. К.

77644. **Кинетическое исследование разложения углеводородов на алюмосиликатных катализаторах. Франклин, Николсон** (A kinetic study of the decomposition of hydrocarbons by silica-alumina catalysts. Franklin J. L., Nicholson D. E.), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 1, 59—62 (англ.)

В статической системе при 321,7—550° масс-спектроскопически изучена кинетика разложения пропана (**I**), *н*-бутана (**II**), *н*-пентана (**III**), *н*-гексана (**IV**), 2-метилпропана (**V**), 2-метилбутана (**VI**), 2,2-диметилпропана (**VII**) и циклогексана (**VIII**) на катализаторах исходного состава: 85,6% SiO_2, 12,9% Al_2O_3, 1,5% H_2O. Разложение **I**, **V**, **VI**, **VII**, **VIII** идет по р-ции 1-го порядка, порядок р-ции разложения **II** и **III** равен 1,5. При разложении **V** при 500° в первые 10 сек. скорость р-ции вдвое меньше стационарной; введение низших олефинов ускоряет разложение **II**, а C_6H_6 и этилбензол — замедляют, что, по мнению авторов, свидетельствует о наличии индукционного периода. Энергии активации (E) при разложении **I**—**VIII** равны соответственно 41,7; 26,3; 20,7; 18,4; 37,1; 20,5; 40,0; 18,5 *ккал/моль*; соотношение скоростей разложения **I** : **II** : **III**:**IV**= =1 : 7 : 13:20. Различия в значениях E сопоставлены с раз-

XUM

личием ионизационных потенциалов углеводородов, которые при переходе от **I — II — III — IV** уменьшаются симбатно с *E*. По мнению авторов, ускоряющее действие олефинов связано с образованием молекулярных ионов исходных в-в. С. К.

77645. Влияние примесей натрия на основные качества катализатора. Шестакова Н. М., Волкова Л. И., Шайкина Ю. В., Новости нефт. техн. Нефтепереработка, 1956, № 1, 8—10

Исследовалось влияние степени отмывки натрия при активации различных алюмосиликатных катализаторов на их активность. Показано отрицательное влияние Na на каталитич. способность алюмосиликатов при содержании в них >0,5% Na_2O; при содержании <0,5% Na_2O натрий, оставшийся после активации, не снижает качества катализаторов. Авторы считают, что на основании полученных данных длительность активации катализатора в обычных заводских условиях может быть сокращена до 15 час., так как дальнейшее снижение кол-ва Na_2O от 0,5 до 0,15% не изменяет свойств катализатора. В. В.

77646. Скорость реакции образования хлористого винила. Кондо, Синдо, Вакано, Сакураи (藍化ビニル合成速度について. 近藤信一，進藤益男，若野精二，桜井浩)，工業化學雜誌, Kогё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1954, **57**, № 12, 909—913 (япон.)

Изучена кинетика каталитич. образования хлористого винила на трех различных катализаторах. Эксперим. результаты соответствуют эмпирич. ф-ле: $v = a \cdot 10^{-4} \exp(b/RT)\, p^{d}_{HCl}\, p^{c}_{C_2H_2}$, где v — скорость р-ции; p — парц. давление a, b, c, d — постоянные, равные соответственно 1,01—3,04; от —2474 до —3110; 0,65—0,89 и 0,25—0,38.

Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 17, 11378. Katsuya Inouye.

77647 Д. Кинетическое изучение скорости быстрой реакции сульфата четырехвалентного церия с сульфаниловой кислотой. Смит (Kinetic studies on the rate of the rapid reaction between ceric sulfate and sulfanilic acid. Smith Kenneth McGregor. Doct. diss., Ohio State Univ., 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 6, 993 (англ.)

Разработан прибор, позволяющий изучать быстро протекающие р-ции в р-рах, сопровождающиеся изменением цвета. Для этого через р-р пропускается модулированный с помощью вращающегося сектора луч света. По выходе из р-ра луч попадает на фотоэлемент и после усиления подается на осциллограф. Амплитуда сигнала дает степень превращения, период колебаний — шкалу времени. Спец. механич. устройство обеспечивает смешение порций обоих реагентов по 5 *мл* каждая в течение 0,16 сек. На описанном приборе изучена скорость образования окрашенного промежуточного продукта взаимодействия $Ce(SO_4)_2$ с сульфаниловой к-той, имеющего максимум поглощения при 500 *мμ*. Р-ция 1-го порядка по обоим реагентам. Д. К.

77648 Д. Кинетика восстановления окислов марганца твердым углеродом. Козлов Б. А. Автореф. дисс. канд. техн. н., Уральский политехн. ин-т, Свердловск, 1956

См. также: Реакционная способность и строение 77289, 77939, 77942—77946, 77961. Кинетика и механизмы р-ций 77287, 77941, 77950, 77956, 77957, 77959, 77960, 77966—77968, 77971, 77972, 77974, 77976, 77981, 77984, 77985, 77987, 77989, 77990, 77998, 77999, 78009. Органич. гетерогенный катализ. 78000, 78091. Катализаторы 78038, 78629, 78643, 79035, 79040, 79043, 79044, 79046, 79049, 79053, 79055, 80192, 80194, 80195. Адсорбция 77762

ФОТОХИМИЯ. РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ. ТЕОРИЯ ФОТОГРАФИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

77649. Прикладная химическая кинетика. XIII. Фотохимия. Юнгерс, Эшар. XIV. Цепные реакции. Юнгерс, Балчану. Лимидо (Cinétique chimique appliquée. XIII. La photochimie. Jungers J. C., Eschard F. XIV. Les réactions en chaînes. Jungers J. C., Balacéanu J. C., Limido G. E.), Rev. Inst. franç pétrole, 1956, **11**, № 1, 66—108; № 5, 599—640 (франц.)

Часть XII см. РЖХим, 1956, 42642. Х. Б.

77650. Обнаружение молекул с малой продолжительностью жизни. Валанс (Détection des assemblages d'atomes à vie courte. Valence M.), La nature, 1956, № 3253, 181 (франц.)

77651. Кинетика конкурирующих процессов при условии возникновения активных осколков парами. Нойс (Kinetics of competitive processes when reactive fragments are produced in pairs. Noyes Richard M.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 8, 2042—2045 (англ.)

Рассматривается проблема конкуренции р-ции радикалов $R_0^\bullet$, являющихся продуктами элементарного акта термич. или фотохимич. диссоциации, с молекулами S и с р-циями первичной и вторичной рекомбинации, т. е. конкуренция р-ций: $2R_0^\bullet \rightarrow R_2$ (1), $R_0^\bullet + S \rightarrow P$ (2), $R_0^\bullet + R\cdot \rightarrow R_2$ (3) ($R\cdot$ — радикал, происходящий от другого элементарного акта диссоциации R_2, чем $R_0^\bullet$). Р-ция (1) включает как первичную рекомбинацию в «клетке» р-рителя до 1-го диффузионного перемещения, так и вторичную рекомбинацию после некоторого числа диффузионных перемещений. В случае конкуренции р-ции (2) с (1) и (3) при малых конц-иях S (ниже 0,01 *моль/л*) выведены выражения для доли радикалов α_2, участвующих в реакции (2) при условиях, когда P инертен и когда P столь же активен, как и $R_0^\bullet$. В первом случае $\alpha_2 = 4(1-\beta')/[3+(1+16/C^2[S]^2)^{1/2}]$, во втором $\alpha_2 = (1-\beta')C[S]/(1+C[S])$, где β' — вероятность вторичной рекомбинации (1), $C = k_2/[(1-\beta')k_3 r]^{1/2}$, k_2 и k_3 — константы скорости р-ции (2) и (3), r — скорость образования пар $R_0^\bullet$. Приближенный расчет дает $\beta'=0{,}53$ (РЖХим, 1955, 45488). При $[S] < 0{,}01$ *моль/л* р-ция (2) не может конкурировать с р-цией (1). Приближенно рассмотрена конкуренция р-ции (2) с (1) при $[S] > 0{,}01$ *моль/л*. Р-ция (2) может конкурировать с р-цией (1) только в случае очень активного S при $[S] \geqslant 0{,}01$ *моль/л*. Даже в случае, когда S является р-рителем, требуется, чтобы $k_2 > 10^7$ *л/моль сек.* В. П.

77652. Фотолиз кетена в присутствии водорода. Гессер, Стиси (The photolysis of ketene in the presence of hydrogen. Gesser H., Steacie E. W. R.), Canad. J. Chem., 1956, **34**, № 2, 113—122 (англ.)

Фотолиз кетена в присутствии H_2 изучался при т-рах от —40 до +207°. В отсутствие H_2 основными продуктами являются CO и C_2H_4, в присутствии H_2 — CO, C_2H_4, C_2H_6 и полимерные в-ва. При более высоких т-рах появляется CH_4 и метилэтилкетон. Полученные данные в основном количественно согласуются с механизмом р-ций $CH_2CO + h\nu \rightarrow CH_2 + CO$; $CH_2 + CH_2CO \rightarrow C_2H_4 + CO$; $CH_2 + H_2 \rightarrow CH_3 + H$; $H + CH_2CO \rightarrow CH_3 + CO$; $CH_3 + CH_3 \rightarrow C_2H_6$; $CH_3 + H_2 \rightarrow CH_4 + H$, причем энергия активации (*E*) последней р-ции (10,2 *ккал/моль*) полностью соответствует данным, полученным другими методами. Метилэтилкетон образуется по схеме $CH_3 + CH_2CO \rightarrow CH_2COCH_3$ ($E = 7{,}4$ *ккал/моль*, стерич. фактор $7 \cdot 10^{-5}$); $CH_2COCH_3 + CH_3 \rightarrow C_2H_5COCH_3$. Д. К.

77653. Фотохлорирование хлористого бензоила в газовой фазе. II. Судзуки, Миядзаки (氣相におけるベンジルクロライドの鹽素化反應に關する研究. 第2報. 鈴木桃太郎，宮崎正蔵)，日本化學雜誌, Нихон

XUM

кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1954, **75**, № 7, 700—703 (япон.)

Исследовано фотохлорирование хлористого бензила при 20, 30, 40°. Часть I см. РЖХим, 1956, 64540

Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 8, 5133. T. Katsurai.

77654. Окисление водного раствора аммиака. Джайн (Oxidation of ammonia in aqueous solution. Jain T. C.), J. Scient. and Industr. Res., 1955, **(B—C) 14**, № 8, B418—B419 (англ.)

Единственными продуктами фотохим. (313,5 *мμ*) окисления водн. р-ров NH_3 перекисью водорода при комнатной т-ре являются NH_2OH и HNO_2. Квантовый выход р-ции 0,18—0,22. Авторы предлагают следующий механизм р-ции: $H_2O_2 \rightleftarrows 2OH$; $NH_3 + OH \rightarrow NH_2 + H_2O$; $NH_2 + OH \rightarrow NH_2OH$; $NH_2OH + 4OH \rightarrow HNO_2 + 3H_2O$. З. М.

77655. Дальнейшие исследования ускоряющего действия оптического излучения на реакции восстановления. Шподе, Вебер (Weitere Untersuchungen über die reduktionsbeschleunigende Wirkung optischer Strahlung. Spode E., Weber E.), Naturwissenschaften, 1956, **43**, № 3, 58 (нем.)

В продолжение прежней работы (РЖХим, 1956, 50297) облучению подвергались смеси 0,1%-ных р-ров цистеина и теллурита Na в отношении 1 : 2. Поверхностная доза составляла $2\cdot10^6$ *эрг/см²*. Эффект восстановления измерялся колориметрически. Спектр действия соответствовал спектру поглощения облучаемой смеси. Подобные результаты получены при облучении смеси 0,1%-ных р-ров цистеина и нитрита Ag в отношении 1 : 3. Эффект восстановления в исследованном спектральном интервале (~300—450 *мμ*) не зависит от длины волны, а зависит только от общей поглощенной энергии. И. В.

77656. Промышленное будущее радиационной химии. Мановиц (The industrial future of radiation chemistry. Manowitz Bernard), Nucleonics, 1953, **11**, № 10, 18—20 (англ.)

77657. Фиксация азота в виде двуокиси азота и закиси азота при действии ионизирующего излучения. Хартек, Дондс (Fixation of nitrogen by ionizing radiation as nitrogen dioxide and nitrous oxide. Harteck P., Dondes S.), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 3, 619 (англ.)

Смеси N_2 с O_2 (1—99%) при давл. 0,01—50 *атм* и т-рах от —193 до 300° облучались в ядерном реакторе при интенсивностях от $5\cdot10^6$ до $3\cdot10^8$ рентген/час. Кол-ва образующихся NO_2 и N_2O зависят от т-ры, давления, интенсивности излучения и соотношения компонентов смеси. Оптимальные условия найдены для смеси с тем же соотношением между компонентами, что и в воздухе, при давл. 20—25 *атм*, т-ре 175—200° и дозе $\sim3\cdot10^8$ рентген/час. В наиболее благоприятных условиях радиационно-химические выходы $NO_2 \approx 6$ и $N_2O \approx 3$. Рассмотрен возможный механизм р-ций. См. также РЖХим, 1955, 20825; 1956, 42751. И. В.

77658. Люминесценция под действием радиации. 1. Трех- и четырехкомпонентные растворы циклогексана, бензола, *п*-терфенила и кислорода. Бертон, Берри, Липский. 2. Действие кислорода и бромбензола. Берри, Липский, Бертон (Luminescence induite par les radiations. I. Solutions ternaires et quaternaires de cyclohexane, benzène, p-terphényle et d'oxygène. Burton Milton, Berry Paul J., Lipsky S. Radiationinduced luminescence. 2. The effect of oxygen and bromobenzene. Berry P. J., Lipsky S., Burton M.), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1955, **52**, № 9, 657—666 (франц.); Trans. Faraday Soc., 1956, **52**, № 3, 311—320 (англ.)

I. Интенсивность люминесценции (Л) освобожденных от воздуха р-ров *п*-терфенила (**I**) в циклогексане (**II**) и бензоле (**III**) под действием γ-лучей Co^{60} увеличивается с ростом конц-ии **I**, причем в **III** интенсивность Л достигает предельного значения при конц-ии **I** ~2 *г/л* и при дальнейшем увеличении конц-ии остается практически постоянной. В присутствии O_2 (конц-ия до $25\cdot10^{-3}$ *моль/л*) Л заметно уменьшается. В смесях **II** и **III** при постоянной конц-ии **I** Л увеличивается с возрастанием содержания **III** в смеси. В присутствии O_2 эта зависимость проходит через минимум при содержании **III** в смеси ~2%. Авторы считают, что при радиолизе происходит передача энергии от возбужденных молекул растворителя к молекулам **I**. Уменьшение Л в присутствии O_2 связано с дезактивацией молекулами O_2 возбужденных молекул как растворителя, так и **I**. На основании предложенного механизма авторы получают зависимость $I_0/I = (1 + \gamma_1[O_2]) \times (1 + \gamma_2[O_2])$, где I_0 и I = интенсивности Л в отсутствие O_2, γ_1 и γ_2 — константы, пропорциональные скоростям дезактивации O_2 возбужденных молекул р-рителя и **I**. Для р-ров **I** в **II** в области исследованных конц-ий O_2 I_0/I линейно зависит от $[O_2]$, так как $\gamma_2 \ll \gamma_1$. Для р-ров **I** в **III** при конц-ии $O_2 > 10^{-2}$ *моль/л* наблюдается отклонение от линейной зависимости I_0/I от $[O_2]$, так как γ_2 соизмеримо с γ_1.

II. Изучено гашение кислородом и бромбензолом Л, вызываемой γ-излучением Co^{60} в р-рах *п*-терфенила, *м*-терфенила и 1,4-дифенилбутадиена в бензоле, циклогексане и толуоле. Гашение C_6H_5Br Л этих р-ров обусловлено главным образом взаимодействием C_6H_5Br с возбужденными молекулами р-рителя, которые передают энергию молекулам флуорента, т. е. $\gamma_1 \gg \gamma_2$ для всех исследованных конц-ий C_6H_5Br (до 0,1 *моль/л*). Гашение O_2 Л этих р-ров усиливается при больших конц-иях O_2. Это обусловлено, по мнению авторов, не только тем, что для O_2 γ_2 соизмеримо с γ_1, но и тем, что при больших конц-иях O_2 проявляется «статическое» гашение, не требующее взаимного сближения возбужденной молекулы с молекулой O_2. В. К.

77659. Механизм радиолиза водных растворов глицина. Гаррисон, Уикс (Mechanism in the radiolysis of aqueous glycine solutions. Garrison Warren M., Weeks Boyd M.), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 3, 616—617 (англ.)

Основными продуктами действия излучения на глицин (**I**) в водн. р-ре являются NH_3, CO_2, H_2, CH_2O, глиоксилиевая и уксусная к-ты. При облучении р-ра **I** ионами гелия, ускоренными на циклотроне, обнаружены янтарная, аминоянтарная и диаминоянтарная к-ты. Предложена схема р-ций, происходящих в р-ре **I**, не содержащем кислорода: $OH + \mathbf{I} \rightarrow H_2O + NH_2CHCOOH$ (или $NHCH_2COOH$); $H + \mathbf{I} \rightarrow H_2 + NH_2CHCOOH$ или $\rightarrow NH_3 + CH_2COOH$; $CH_2COOH + \mathbf{I} \rightarrow CH_3COOH + NH_2CHCOOH$; $2NH_2CHCOOH \rightarrow NH_2CH_2COOH + NHCHCOOH$; $H_2O_2 + NH_2CHCOOH \rightarrow H_2O + OH + NHCHCOOH$; $H_2O + NHCHCOOH \rightarrow NH_3 + CHOCOOH$ или $\rightarrow NH_3 + CH_2O + CO_2$. В предположении, что радиоционнохим. выход G р-ции $H_2O \rightarrow H + OH$ равен 3,0 и р-ции $H_2O \rightarrow {}^1/_2 H_2 + {}^1/_2 H_2O_2$, равен 0,8 (РЖХим, 1955, 48539), вычислены образования NH_3 4,70, глиоксилиевой и муравьиной к-т 2,83, уксусной к-ты 1,30, CH_2O 0,57, CO_2 0,57 и H_2 2,10, образующихся в 1 *M* р-ре **I**, не содержащем воздуха. Вычисленные величины близки к найденным экспериментально. И. В.

77660. Облучение растворов хлоралгидрата. Хилсенрод (Irradiation of chloral hydrate solutions. Hilsenrod Arthur), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 4, 917—918 (англ.)

Действие рентгеновских лучей (200 *кв*, 10 *ма*) на водн. р-ры хлоралгидрата (**I**) в исследованном интервале доз (~1000 рентген) приводит к увеличению электропроводности р-ра. Добавление 0,01 *M* глюкозы к 0,5 *M* р-ру **I** почти удваивает электропроводность, добавление этого же кол-ва к 2,5 *M* р-ру **I** не изменяет электропроводности. Большие кол-ва глюкозы (0,1 *M*) оказывают ингибирующее действие. И. В.

XUM

77661. Рекомбинация осколков отдачи хромовокислого калия, облученного нейтронами. Маддок, Мейн (Recombination of recoil fragments in neutronirradiated potassium chromate. Maddock A. G., Maine M. M. de), Canad. J. Chem., 1956, **34**, № 3, 275—283 (англ.)

Предложено исследование увеличения удерживания радиоактивности (УР) в форме Cr (6+) при нагревании K_2CrO_4 (**I**), облученного нейтронами (РЖХим, 1956, 12339). Начальное УР без нагревания равнялось 69,1%. За первые 4 часа нагревания УР быстро росло до величины, характерной для каждой т-ры нагревания (435° K 71% и 540° K 96%). Дальнейшее нагревание приводило к незначительному увеличению УР. Характерные величины УР оказались линейно связанными с обратными величинами соответствующих абс. т-р нагревания. При нагревании до 517° K образцов, предварительно нагретых до 468° K или 498° K, через 4 часа УР достигало характерной величины для 517° K. При нагревании смеси **I** + KBF_4 (1 мол. % **I**), предварительно облученной нейтронами, также наблюдалось значительное увеличение УР. Доказывается, что рассматриваемые явления не могут быть объяснены механизмом, состоящим из нескольких мономолекулярных р-ций, бимолекулярных р-ций или р-ций, скорость которых определяется диффузией. Предполагается, что увеличение УР вызвано рекомбинацией осколков отдачи: CrO^4 и ионов кислорода, скорость которой определяется ур-нием: $dR/dt = \exp(-U/kT) \times \exp(V/kTx)$ (1), где x — миним. расстояние между осколками во время t, U — энергия активации рекомбинации, k — константа Больцмана и V/x — энергия электростатич. притяжения осколков. x — Может быть заменено $\Delta R + S$ (где ΔR — изменение УР и S — константа), если предположить, что ионы кислорода равномерно распределены между x_0 (расстоянием, определяемым начальным УР) и x_∞ (расстоянием, соответствующим УР-100%). Псевдоравновесное характерное УР наблюдается, когда второй член правой части ур-ния (1) практически превращается в единицу. Б. К.

77662. Окрашивание азида натрия при облучении. Розенуассер, Дрейфус, Леви (Radiation-induced coloring of sodium azide. Rosenwasser Hyman, Dreyfus Russell W., Levy Payl W.), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 2, 184—190 (англ.)

Путем измерения спектра отражения в области 2700—12 000 A исследовано окрашивание порошка кристаллич. NaN_3 γ-лучами от Co^{60} и нейтронами. γ-лучи при 20—30° создают широкую полосу поглощения при 3600 A, устойчивую при т-рах ⩽90° и сильно выцветающую при 160°, и слабые полосы при 6600 и 7600 A, которые полностью исчезают при 20°. Быстрые нейтроны при 20°, медленные нейтроны (⩽1—2 *Мэв*) при 100°, медленные нейтроны при 20° плюс нагревание при 90—140°, γ-лучи при 30° плюс нагревание при 150—240° создают полосу при 6000 A, устойчивую при 20°. После нагревания облученных кристаллов до 250—285°, т. е. до т-р, близких к т-ре разложения NaN_3, спектры отражения для всех видов излучения сближаются и появляется новая полоса при 2800 A. Нагревание необлученных кристаллов создает полосу при 3600 A, которая значительно более слаба, чем в облученных. УФ-лучи действуют аналогично γ-лучам. При растворении окрашенных γ-лучами кристаллов в H_2O выделяется газ, по-видимому, N_2, (H_2?) и (NH_3?). В результате рассмотрения механизма действия различных излучений на NaN_3 полоса при 3600 A приписана центрам окраски, аналогичным таковым в щелочногалоидных кристаллах: γ-лучи освобождают электрон из иона N_3^-, который остается в возбужденном или метастабильном состоянии и далее разлагается с выделением N_2, который локализуется в кристалле. Полосы при 6600 и 7600 A приписаны неустойчивым центрам окраски различного типа, связанным с переходами электронов. Полоса при 6000 A приписана либо частицам колл. Na, либо электронам в вакантных узлах ионов N_3^- или азота. А. Х.

77663. Критическая частота прерывистого освещения фотографического слоя и релаксационные процессы в эмульсионных кристаллах. Картужанский А. Л., Ж. науч. и прикл. фотографии и кинематогр., 1956, **1**, № 1, 10—18

Исследована зависимость фотографич. действия (ФД) неизменного кол-ва освещения H от частоты прерывания f светового потока при различных освещенностях E и различных отношениях q длительности световых импульсов и темновых пауз. Мерой ФД служило значение $\lg H$, отвечающее плотности почернения $D = 1{,}0$ над вуалью. Показано, что существует некоторая крит. f, выше которой ФД перестает зависеть от f, а ниже ее возрастает с уменьшением f. При данной E величина $f_{(кр.)}$ пропорциональна q, а крит. длительность светового импульса $t_{(кр.)}$ не зависит от q (так же, как и от D), условий проявления и типа эмульсии. Эксперим. значения $t_{(кр.)}$ 10^{-3}—10^{-4} сек.) и характер его зависимости от E ($t_{(кр.)}$ пропорционален $E^{-1/2}$) хорошо совпадают с результатами измерений времени релаксации фотопроводимости монокристаллов AgBr (Мейкляр П. В., Ж эксперим. и теор. физики, 1951, **21**, 42). Сделан вывод, что при $t \leqslant t_{(кр.)}$ за время отдельных световых импульсов образуются только атомарные центры Ag, собственно скрытое изображение образуется во время темновых пауз в результате перераспределения локализованных электронов с переходом их на глубокие уровни захвата. Показано, что действие прерывистого освещения не является частным случаем явления невзаимозаместимости при непрерывном освещении. А. Х.

77664 Д. Исследование образования гексахлорциклогексана при фотохлорировании бензола в зависимости от различных физико-химических факторов. Плиев Т. Н., Автореф. дисс. канд. хим. н., МГУ, М., 1956

77665 Д. Изменение сенсибилизатора в процессе фотохимической реакции. Каравацкая В. А. Автореф. дисс. канд. физ.-матем. н. Моск. гос. пед. ин-т, М., 1956

77666 Д. Сенсибилизация окислительно-восстановительных реакций при радиолизе. Проскурнин М. А. Автореф. дисс. докт. хим. н. Н.-и. физ.-хим. ин-т, М., 1956

77667 Д. Влияние поверхностно-активных веществ на процесс оптической сенсибилизации фотографических эмульсий. Грацианская З. И. Автореф. дисс. канд. техн. н., Ленингр. ин-т киноинженеров, Л., 1956

См. также: Фотохимия 78197. Радиац. химия 78344, 78349—78353

РАСТВОРЫ. ТЕОРИЯ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ

77668. Рассеяние растворенного вещества в жидкости, текущей через трубку. Эрис (On the dispersion of a solute in a fluid flowing through a tube. Aris R.), Proc. Roy. Soc., 1956, **A235**, № 1200, 67—77 (англ.)

В развитие работ Тейлора (РЖХим, 1954, 32140; 1955, 51559), выведены общие ур-ния для течения и диффузии в прямой трубе круглого сечения, причем основным является движение центра тяжести распределения растворенного в-ва (S) и рост с течением времени высших моментов этого распределения. Такой подход дал возможность устранить ограничения, на которые указано Тэйлором. Моменты распределения рассчитаны в направлении потока, т. е. рассматривается распределение конц-ии S

вдоль оси трубы. Показано, что производная дисперсии m_2 по времени τ пропорциональна эффективному коэфф. диффузии K, который равен сумме молекулярного коэфф. диффузии D и кажущегося коэфф. диффузии $a^2u^2/48D$, где a — радиус трубы, u — скорость потока, т. е. $K = (^1/_2)\,dm_2/d\tau = D + (a^2u^2/48D)$ (1). Для трубы произвольного сечения 2-й член следует помножить на параметр формы k_0. При этом показано, что дисперсия S в трубе круглого сечения меньше, нежели в эллиптич. трубе с той же площадью сечения. С течением времени распределение S приближается к нормальному. Турбулентность учитывается введением в ф-лу (1) соответствующим образом рассчитанного параметра k_0. С. Ф.

77669. Постоянная диффузии и коэффициент диффузии. Вердейн (Diffusion constant and diffusion coefficient. Verduin Jacob), Science, 1955, **121**, № 3137, 215—216 (англ.)

Автор статьи критикует определение постоянной диффузии, данное Крогом для случая диффузии газа через ткань, и то, что Крог считает постоянную диффузии незначительно отличающейся от коэфф. диффузии. Согласно Крогу, постоянная диффузии O_2 в воду равна 0,34, а коэфф. диффузии, по литературным данным, равен $1{,}12 \cdot 10^{-3}$ *см³/мин*, т. е. постоянная диффузия равна $1{,}12 \cdot 10^{-3} \times 0{,}031 \cdot 10^4 = 0{,}346$, где 0,031 растворимость O_2 в воде при 20°. Таким образом, Крог не учитывает растворимость O_2 в воде. Последнее приводит к тому, что многие биологи считают диффузию CO_2 в жидкую среду больше диффузии O_2. Автор считает, что ошибки также возникают из-за использования концепции напряжения (РЖБиол, 1955, 56221) при определении постоянной диффузии. М. С.

77670. Постоянная диффузии и коэффициент диффузии. Миллингтон (Diffusion constant and diffusion coefficient. Millington R. J.), Science, 1955, **122**, № 3179, 1090—1091 (англ.)

Обсуждаются замечания относительно неправильного использования некоторыми биологами постоянной диффузии (K) (Krogh A., J. Physiol., 1919, **52**, 391), относящейся к диффузии газов в жидкую среду. Основное отличие K от коэфф. диффузии (D) состоит в том, что K включает величину растворимости диффундирующего газа в жидкости. Отмечено, что Крог приводит неправильные значения D O_2 в воду и поэтому получает ошибочную величину K. На основании литературных данных подсчитано, что в интервале 16—25° D O_2 в воду линейно увеличивается на ~3% на каждый градус. Автор подтверждает положение Крога, что в указанном температурном интервале с ростом т-ры на 1° K увеличивается на 1%. В. С.

77671. Влияние солей на помутнение, возникающее при диффузии уксусной кислоты из толуола в воду. Вайкум (Acţiunea sărurilor asupra fenomenului de opacifiere ce se produce în cursul difuziei acidului acetic din toluen în apă. Vaicum Lydia), Comun. Acad. R. P. R., 1955, **5**, № 3, 523—528 (рум.; рез. русс., франц.)

Проведено дальнейшее изучение явления помутнения, происходящего при диффузии уксусной к-ты из толуола в воду, механизм которого был описан ранее (Macovschi E., Vaicum L., Bul. ştiint. Acad. R. P. Române, Sec. biol., agron., geol. şi geogr., 1951, **3**, № 4, 723). Исследована диффузия уксусной к-ты из толуола в водн. р-ры различных солей в зависимости от их плотности и изменения проницаемости жидкой пленки толуол — вода. Установлено, что для случая молярных и изоосмотич. р-ров главным фактором усиления помутнения является плотность. Коэфф. диффузии уксусной к-ты в р-ры с одинаковой плотностью в присутствии различных солей одинаковы. С. Ш.

77672. Исследование осмоса. II. Дюкло, Кон (Recherches sur l'osmose. II. Duclaux Jacques, Cohn Charlotte), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1956, **53**, № 3, 278—283 (франц.)

В лиотропном ряду $HClO_4 > HNO_3 > HBr > HCl > H_2SO_4 > H_3PO_4$ скорость осмоса (О) через целлофановую мембрану (ЦМ) между водн. р-ром и метилэтилкетоном (**I**) или вторичным бутиловым спиртом (**II**) уменьшается, причем $HClO_4$ и HNO_3 значительно повышают скорость О, что авторы объясняют увеличением взаимной растворимости воды и **I** или **II**, а H_2SO_4 и H_3PO_4 замедляют О по сравнению с чистой водой. Установлено, что в некоторых случаях ЦМ препятствует прохождению истинно растворенного в-ва в неводн. фазу, напр. водн. р-р $CuSO_4$ в диацетоновый спирт (**III**). При этом кристаллизация наблюдается не в **III**, где $CuSO_4$ малорастворим, а в водн. фазе около ЦМ. Известны также случаи О, когда через ЦМ избирательно проходит вода. На основании этого авторы рекомендуют органич. жидкость для О выбирать так, чтобы кол-во воды, проходящей через ЦМ, было больше кол-ва диффундирующих в водн. р-р органич. в-в. Найдено, что **III** переходит в водн. фазу в гораздо меньших кол-вах (16% за 6 час.), чем метанол или этанол. Сравнение **I**, **II**, **III**, эфира этилгликоля и эфира бутилгликоля показывает, что наибольшее кол-во воды в результате О переходит в 3 последние жидкости (соответственно 142, 130 и 115 *мл* за 5 час.). О воды в смешивающиеся с ней жидкости протекает с большей скоростью. Для замедления диффузии **III** в воду в **III** вводят небольшие кол-ва окиси мезитила (**IV**). Метод О с применением смеси **III**+**IV** в качестве наружной жидкости использован для обработки органич. и неорганич. коллоидов, напр. для концентрирования золя $Fe(OH)_3$, по-видимому, состава $FeCl_3 \cdot 10Fe(OH)_3 \cdot aq$. Часть I см. РЖХим, 1955, 31307. Н. П.

77673. Скорость ультразвука и межмолекулярное притяжение в бинарных жидких смесях, образующих химическое соединение. Мелконян Л. Г. В сб.: Применение ультраакустики к исследованию вещества. Вып. III. М., МОПИ, 1956, 31—49

Указана возможность определения ван-дер-ваальсовской постоянной a при разных т-рах из скорости звука, плотности и мол. веса. В жидких смесях, в которых возможно возникновение хим. соединений или ассоциация, для характеристики межмолекулярных сил, применяется величина $a_y = \alpha^2 v/2$, где α — скорость звука, v — мол. объем. На основании эксперим. данных показано, что в идеальных и близких к ним смесях a_y — линейная функция состава. При повышении т-ры a_y уменьшается (кроме воды). В водн. р-рах спиртов и органич. к-т кривая, выражающая зависимость a_y от состава, проходит через максимум. При изменении длины органич. молекулы положение максимума смещается. В водн. р-рах спиртов изотермы «a_y — состав», полученные для разных т-р, пересекаются в одной точке, характерной для каждого р-ра и смещающейся при переходе от низшего гомолога к высшему. Для водн. р-ров минер. к-т a_y почти линейно изменяется с увеличением конц-ии к-ты. Б. К.

77674. О показателе преломления чистых жидкостей и растворов, в частности морской воды, как функции температуры и концентрации. Сен-Гили (Sur l'indice de réfraction des liquides purs et des solutions, en particulier de l'eau de mer, comme fonction de la température et de la concentration. Saint-Guily B.), Bull. Inst. océanogr., 1955, **52**, № 1052, 2—24 (франц.)

Рассмотрены результаты различных измерений показателя преломления воды, бензола, морской воды и солевых р-ров. Эти результаты показывают, с одной стороны, что теории Лоренца и Онзагера — Бётхера недостаточны для описания изменения показателя преломления с т-рой, с другой стороны, для водн. р-ров при постоянной т-ре и переменном содержании солей к лучшим результатам

XUM

приводит применение закона Лоренца. Кратко рассмотрена и формально распространена на случай р-ров теория Кирквуда — Ивона. Колич. сравнение этой теории с результатами наблюдений затруднено из-за сложности расчетов. И. С.

77675. Протоно-акцепторные свойства каротина. Уассерман (Proton-acceptor properties of carotene. Wassermann Albert), J. Chem. Soc., 1954, Dec., 4329—4336 (англ.)

Спектрофотометрически изучено взаимодействие смеси α- и β-каротина (**I**) с моно-(**II**), ди- и трихлоруксусными, соляной, пикриновой и додецилбензосульфокислотами в полярных и неполярных р-рителях. При добавлении сильных к-т к **I** наблюдается появление новой полосы поглощения > 500 *мμ* (вследствие образования каротинкислотных аддуктов). Установлена обратимость протолитич. р-ции $nA + B \rightleftarrows C \ldots D$ (A — к-та, B — каротин, C...D — аддукт, *n* допускается равным 1). Отмечен рост константы основности (K) с ростом конц-ии к-ты. На основании ур-ния $K = \exp \Delta S / R \cdot \exp - \Delta H / RT$ найдено значение для ΔS (энтропия перехода протона к **I**), равное -9 ± 7 энтр. ед. и $-\Delta H = 2{\cdot}0 \pm 1{\cdot}8$ *ккал/моль*. Константа равновесия р-ции между **I** и **II** (K') равна 10^{-5} *M*. Диоксан, пиперидин, ацетон и этиловый спирт значительно сдвигают равновесие. Наоборот, величины K, найденные в апротонных р-рителях как полярных, так и неполярных, подобны. Из спектрофотометрич. измерений конц-ий определена молекулярная электропроводность каротинкислотных аддуктов. На основании линейной зависимости между константами равновесия и диссоциации автор считает, что **I** вследствие наличия π-электронов является протоно-акцептором, а аддукт C...D — солью, действующей как протоно-донор по отношению к **I**. Протолитич. механизм образования аддуктов, по мнению автора, согласуется с теорией Бренстеда и подтверждается значительной электропроводностью каротин-кислотных аддуктов в бензоле и тем, что образование этих аддуктов предотвращается основными р-рителями. О. Г.

77676. О применении ионообменных мембран для измерения коэффициентов активности сильных электролитов. Кальвейт (Über die Anwendung von Ionenaustauschermembranen zur Messung von Aktivitätskoeffizienten starker Elektrolyte. Kahlweit M.), Z. phys. Chem. (BRD), 1956, 6, № 1-2, 45—55 (нем.)

Описан новый способ определения коэфф. активности (КА) электролитов с применением элемента Гельмгольца и катионообменной мембраны вместо промежуточных электродов в этом элементе. Предложенный метод пригоден для определения КА в чистом электролите, а также в р-рах, содержащих, кроме того, посторонние электролиты и неэлектролиты. Автор рекомендует этот способ для определения КА таких электролитов, для катионов которых неизвестны обратимые электроды (напр., для определения КА солей аммония). Способ апробирован на чистых р-рах HCl и KCl, на р-рах смесей $HCl + HClO_4$, $HCl + HNO_3$, $HCl + H_2SO_4$, HCl + сахар, а также $KCl + KNO_3$ и $KCl + K_2SO_4$ при малых конц-иях ($<0{,}1$ н.). Показано, что описанные до настоящего времени способы измерения КА с применением цепи — электрод сравнения |KCl (солевой мостик)|MX (c_1) |ионообменник| MX (c_2)|KCl (солевой мостик)|электрод сравнения — приводили к определению не средних КА электролитов, а КА того сорта ионов, для которых ионообменник представляет полупроницаемую мембрану. Отмечена неточность старого метода, обусловленная тем, что диффузионный потенциал на границе солевой мостик/ р-р не учитывался. В работе также показано, что для р-ров HCl и KCl при конц-иях $<0{,}1$ н. оба КА одинаковы, а в смесях электролитов наблюдаются заметные различия между ними. Н. Х.

77677. Изучение коэффициентов активности неэлектролитов в растворах солей. I. Влияние аммиачных комплексов кобальта на растворимость валерьяновой кислоты в воде. Хуан Цзы-цин, Ян Вэнь-чжи (在鹽的水溶液中非電解質的活度係數的研究. I. 鈷絡鹽對於正戊酸在水中溶解度的影響. 黃子卿, 楊文治), 化學世界, Хуасюэ сюэбао, Acta chim. sinica, 1956, **22**, № 1, 69—79 (кит.; рез. англ.)

Для объяснения высаливающего действия больших ионов на водн. р-ры неэлектролитов предложен механизм, основанный на взаимодействии, связанном с дисперсионными силами Ван-дер-Ваальса. Рассмотрены случаи ионов симметричного и несимметричного строения. Для проверки этого механизма измерена растворимость *н*-валериановой к-ты (**I**) при 25° в водн. р-рах пяти аммиакатов Co. Все они высаливают **I**. Для каждой конц-ии соли (c_s) рассчитан коэфф. активности **I** f, определяемый отношением растворимости в чистой воде S_0 к растворимости в солевом р-ре S. Для пяти солей, в согласии с теориями Дебая и Мак-Элая, f и $1/f$ меняются линейно с c_s. Объяснено отсутствие солюбилизации **I**. И. С.

77678. Активность ионов. Траутманн, Амбар (De l'activité des ions. Trautmann Simone, Ambard Léon), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1956, **53**, № 4, 389—392 (франц.)

Измерена скорость гидролиза сахарозы в р-рах HCl в присутствии электролитов и глицерина. Показано, что скорость гидролиза пропорциональна конц-ии сахарозы. При прибавлении глицерина она возрастает за счет того, что часть объема р-ра занята глицерином, при этом растет конц-ия H^+. В присутствии 3,5 н. KCl, NaCl, LiCl гидролиз ускоряется, соответственно, в 3,32; 3,85; 4,83 раза, что указывает на увеличение активности ионов H^+. Авторы считают, что повышение активности H^+ в присутствии электролитов вызывается его дегидратацией ионами соли. Чем меньше гидратация иона, тем больше его подвижность и активность, что доказывается и опытами по ультрафильтрации р-ров NaCl. И. С.

77679. Распределение низкомолекулярных ионов в многозарядном электролите. 2. Имаи, Осава (多電荷球狀電解質のまわりの低分子イオン特異分布. 2. 今井宣久, 大澤文夫), 物性論研究, Буссэйрон кэнкю, 1953, № 59, 99—121 (япон.)

77680. Термодинамика образования ионных пар в некоторых неводных растворителях. Штерн, Мартелл (Thermodynamics of ion pair formation in some non-aqueous solvents. Stern Kurt H., Martel Arthur E.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 7, 1983—1986 (англ.)

Измерены электропроводности разб. р-ров пикратов тетраметил-(**I**), тетраэтил-(**II**), тетрапропил-(**III**), тетрабутил-(**IV**), тетраамиламмония (**V**) в этиленхлориде (**VI**), р-ров **IV** в пропиленхлориде (**VII**) и р-ров (**IV**) в этилиденхлориде (**VIII**) при 5,69, 25 и 350. При помощи функций электропроводности Шедловского (Shedlovsky T., J. Franklin Inst., 1938, 735) рассчитаны эквивалентные электропроводности при бесконечном разбавлении (λ_0) и константы диссоциации ионных пар (K). Найдены стандартные изобарные потенциалы (ΔF^0), теплосодержания (ΔH^0) и энтропии диссоциации (ΔS^0) ионных пар. λ_0 в *ом*$^{-1}$. *см*^{2} для р-ров **I**, **II**, **III**, **IV**, **V** и **VI** соответственно равны: при 5,69° 53,0; 51,0; 46,2; 42,9; 38,4; при 25° 73,81; 69,44; 62,66; 57,40; 54,50. $K \cdot 10^4$ для р-ров **I**, **II**, **III**, **IV**, **V**, в **VI** соответственно равны: при 5,69° 0,508; 2,33; 2,90; 3,01; 3,07; при 25° 0,32; 1,59; 1,94; 2,26; 2,38. ΔH^0 *ккал/моль* для р-ров **I**, **II**, **III**, **IV**, **V** в **VI** соответственно равны: —5,66; 3,31; 3,39; 2,35; 2,30; для р-ра **IV** в **VII** — 1,80; для р-ра **IV** в **VIII** — 2,96. ΔS^0 (энтр. ед.) для р-ров **I**, **II**, **III**, **IV**, **V** в **VI** соответственно равны: —40; 28; 28; 25; 24; для р-ра **IV** в **VII** 21—27; для р-ра **IV** в **VIII** — 30. По мнению автора, ΔS^0 одной и той же соли в разных р-рителях зависит только от величин $d/dT\,(1/D)$, где D — диэлектрич. постоянная. Особенности влияния природы р-рителя на величины ΔH^0

какой-либо соли авторы связывают с различием в устойчивости сольватированных ионных пар и ионов. При $\Delta H^{\circ} > 0$ сольватированные ионные пары более устойчивы, чем сольватированные ионы, а при $\Delta H^{\circ} < 0$ наоборот. Для р-рителей с одинаковым значением $d/dT\,(1/D)$ различия в размере диссоциации ионных пар обусловлены различиями величин ΔH°. Н. Х.

77681. **Электропроводность растворов с «большой» молекулой растворителя. Часть I. Растворы пикрата тетраэтиламмония в некоторых эфирах фталевой кислоты. Френч, Сингер** (The conductivity of solutions in which the solvent molecule is «large». Part I. Solutions of tetraethylammonium picrate in some phthalate esters. French C. M., Singer N.), J. Chem. Soc., 1956, June, 1424—1429 (англ.)

Измерена электропроводность р-ров пикрата тетраэтиламмония в ряде диалкилфталатов $C_6H_4(COR)_2$, где $R-CH_3$ (I), C_2H_5 (II), C_4H_9 (III), C_5H_{11} (IV), CH_2CH-$(C_2H_5)C_4H_9$ (V), C_8H_{19} (VI), при 25, 35 и 45°. Во всех случаях форма кривых $\lambda - \sqrt{C}$ (λ — эквивалентная электропроводность, c — конц-ия в M) может быть полностью объяснена образованием ионных пар в разб. р-рах и тройных ионов в более конц. р-рах. С уменьшением диэлектрич. постоянной р-рителя наклон линейных графиков $\lg\lambda - \lg C$ уменьшается до предельного значения $-{}^1/_2$. Для I — VI предельные эквивалентные электропроводности при 25° равны соответственно 5,05; 6,52; 5,92; 2,08; 0,276; 0,117 $ом^{-1}\,см^2$. Произведение предельной электропроводности на вязкость $\lambda_0\eta$ уменьшается с увеличением размера молекулы р-рителя; для р-рителей с большими молекулами $\lambda_0\eta$ растет с увеличением т-ры. Уменьшение $\lambda_0\eta$ в ряду I — VI объясняется увеличением сольватации ионов, связанным с уменьшением энергии взаимодействия молекул р-рителя между собой. С ростом т-ры сольватация уменьшается и $\lambda_0\eta$ растет. Рассчитаны значения константы равновесия K образования пар. Величины K уменьшаются с увеличением алкильного радикала медленнее, чем это можно ожидать по падению диэлектрич. постоянной, что связано с ростом радиуса ионных пар a от 5,86 (I) до $7{,}62\cdot10^{-8}$ *см* (VI) при 25°. При 45° a равен 5,65 для I и $7{,}21\cdot10^{-8}$ *см* для VI. И. С.

77682. **Электропроводность некоторых электролитов в 1-пропаноле при 25°. Говер, Серс** (Conductances of some electrolytes in 1-propanol at 25°. Gover Thomas A., Sears Paul G.), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 3, 330—332 (англ.)

Определена эквивалентная электропроводность λ NaSCN, KSCN, NaJ, KJ, $(C_2H_5)_4NBr$, $(C_2H_5)_4NJ$, $(C_3H_7)_4NBr$, $(C_3H_7)_4NJ$ в $8-300\cdot10^{-5}$ н. 1-пропаноловых р-рах. Графич. методом Фуосса — Шедловского (Fuoss R. M., Shedlovsky T., J. Amer. Chem. Soc., 1949, **71**, 1496) определены значения λ_∞ и константы диссоциации изученных солей (лежащие в пределах $1{,}7-5{,}3\cdot10^{-2}$). Показано, что р-ры электролитов в 1-пропаноле подчиняются закону Кольрауша о независимой подвижности ионов и не являются исключением в ряду других спирт. р-ров, вопреки утверждению Говорка и Симмса (Hovorka F., Simms J. C., J. Amer. Chem. Soc., 1937, **59**, 92). В. А.

77683. **Числа переноса катионов в растворах некоторых солей кадмия и таллия. Брек** (The cation transport numbers of certain cadmium and thallous solutions. Breck W. G.), Trans. Faraday Soc., 1956, **52**, № 2, 247—250 (англ.)

Числа переноса Cd^{2+} определены методом э. д. с. в 0,01, 0,0333, 0,1, 0,333, 1,0 и 2,06 *Мл* р-рах $CdSO_4$ и соответственно равны 0,397, 0,388, 0,358, 0,309, 0,244 и 0,172. Эти результаты хорошо согласуются с данными Яна (Jahn, Z. phys. Chem., 1907, **58**, 649) и Кинга (РЖХим, 1955, 23343). Числа переноса Tl^{+} при 25° определены методом движущейся границы в р-рах $TlClO_4$, $TlNO_3$, $TlCH_3COO$, TlF и Tl_2SO_4. Полученные величины мало зависят от конц-ии и в 0,1 *Мл* р-рах указанных солей равны соответственно 0,533, 0,519, 0,656, 0,481 и 0,468. С. Д.

77684. **Дезоксипентозонуклеиновые кислоты. Часть VII. Проверка кривых титрования дезоксирибонуклеата натрия. Часть VIII. Влияние концентрации и ионной силы на электрометрическое титрование дезоксирибонуклеата натрия. Джордан, Матисон, Матти** (Deoxypentose nucleic acids. Part VII. A re — examination of the titration curves of sodium deoxyribonucleate. Part VIII. The influence of concentration and ionic strenght on the electrometric titration of sodium deoxyribonucleate. Jordan D. O., Mathieson A. R., Matty Sheila), J. Chem. Soc., 1956, Jan., 154—157; 158—163 (англ.)

VII. Препарат дезоксирибонуклеата натрия (I) с мол. в. $7{,}9\cdot10^6$, содержащий 15,7% N и 8,8% P, титровали по водородному индикаторному электроду 0,05 н. р-рами HCl или NaOH. На основании ранее опубликованных данных (Wyatt, Biochem. J., 1951, **48**, 584) принято, что на 4 *г-атома* P в I приходится 1,13 моля аденина (II), 0,86 гуанина (III), 0,85 цитозина (IV) и 1,11 тимина. В согласии с известными данными (Lee, Peacocke, J. Chem. Soc., 1951, 2361), кривые обратного титрования (ОТ) I щелочью и к-той не совпадают. Кривые прямого титрования (ПТ) и ОТ не совпадают, что авторы объясняют образованием водородных связей (ВС) между амино- и карбонильной группами оснований, необратимо разрушающихся к-той или щелочью. Аминогруппы III не принимают участия в образовании ВС и потому значения отрицательного логарифма кажущейся константы титрования (pG'), вычисленные по кривым ПТ и ОТ, почти совпадают и соответственно равны 2,50 и 2,40. Для II и IV при ПТ $pG' = 4{,}40$. При ОТ значения pG' для II и IV составляют соответственно 3,65 и 4,85. Наличие ВС сглаживает это различие pG', так как в обоих случаях образуются сходные восьмичленные структуры.

VIII. Кривые ПТ и ОТ I, экстраполированные к нулевой конц-ии I ($C = 0$) и $\mu = 0$, не совпадают. При $C = 0$ и $\mu = 0$ значение pG' (см. выше) равно величине отрицательного логарифма термодинамич. константы диссоциации оснований, которая для III, II, IV соответственно равна 3,45; 4,25 и 5,25. Возрастание конц-ии I и увеличение μ приводит к значительному уменьшению pG'. μ не влияет на величину петли гистерезиса кривых ПТ и ОТ 0,25%-ного р-ра I в щел. области (pH 10—12). В слабокислых р-рах (pH 4—7) величина гистерезисной петли между кривыми ПТ и ОТ линейно возрастает с конц-ией I. Следовательно, μ и конц-ия I в одинаковой степени влияют на кривые ПТ и ОТ. На основании этого авторы объясняют гистерезис не электростатич. или межмолекулярным взаимодействием, а образованием внутримолекулярных водородных связей. Число положительных зарядов нуклеат-иона и величина его эффективного отрицательного заряда, вычисленные по экстраполированным к $\mu = 0$ и $C = 0$ кривым титрования, в широких пределах изменяются с pH р-ра. Возрастание конц-ии I и μ р-ра вызывает увеличение эффективного отрицательного заряда нуклеат-иона. Часть VI см. J. Chem. Soc., 1949, 1413. Н. П.

77685. **Изучение с помощью спектров комбинационного рассеяния растворов иодида, бромида и хлорида цинка и их растворов в присутствии избытка галогенид-иона. Доказательство наличия неионизированных молекул ZnX_2 и ионов ZnX_4^{2-}. Дельволль** (Étude au moyen de l'effet Raman de la constitution des solutions d'iodure de bromure et de chlorure de zinc dissous seuls ou en présence d'ions halogènes. Mise en évidence des molécules non ionisées ZnX_2 et des ions ZnX_4^{2-}. Del-

waulle Marie-Louise), C. r. Acad. sci., 1955, **240**, № 22, 2132—2134 (франц.)

В спектре комб. расс. водн. р-ров ZnJ_2 (**I**), $ZnBr_2$ (**II**) и $ZnCl_2$ (**III**) наблюдаются частоты 163, 208 и 305 $см^{-1}$, указывающие на присутствие линейных молекул. Для концентрированного р-ра **II** обнаружены очень поляризованные частоты 172, 184 и 208 $см^{-1}$, подтверждающие существование двух комплексов. В присутствии избытка галогенид-ионов в спектрах комб. расс. **I** и **II** обнаружены четыре пика (один из них поляризован), что аналогично спектру для $SnBr_4$; для **III** пики менее интенсивны. Для всех трех галогенидов автор предполагает существование комплексов ZnX_4^{2-}, имеющих тетраэдрич. структуру. И. Л.

77686. **Спектрофотометрическое изучение констант гидролиза отрицательных ионов некоторых арилимидазолов.** Уолба, Айзенси (Spectrophotometric study of the hydrolysis constants of the negative ions of some aryl imidazoles. Walba Harold, Isensee Robert W.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 21, 5488—5492 (англ.)

Спектрофотометрическим методом изучено равновесие гидролиза $R^- + HOH = HR + OH^-$, где HR — к-та и R^- — сопряженное основание, в р-рах ряда арилимидазолов: 2-фенилбензимидазола (**I**), 2,4 (или 2,5)-дифенилимидазола (**II**), бензимидазола (**III**), 2-фенилимидазола (**IV**), 4 (или 5)-фенилимидазола (**V**). Сравнение спектров поглощения арилимидазолов и соответствующих ионов показывает, что потеря протона приводит к батохромному эффекту, а приобретение — к гипсохромному. Методом, учитывающим батохромный эффект среды, рассчитаны константы гидролиза $K_h = c_{OH^-} (c_{HR} / c_{R^-})$. При ионной силе $I = 0{,}5$ для **I**—**V** pK_h равны соответственно 2,022; 1,401; 1,151; 0,623; 0,518. При постоянной I изменение относительных кол-в NaOH и NaCl в р-ре не влияет на K_h. При увеличении конц-ии NaCl в р-ре pK_h уменьшается линейно с $I^{1/2}$. Для **I** $pK_h = -0{,}10 \cdot I^{1/2} + 2{,}095$. Для **III** рассчитано значение $pK_a = 12{,}57$, где K_a — константа кислотности. Авторы объясняют различие в кислотности изученных соединений с позиций теории резонанса. И. С.

77687. **Классификация уравнений вязкости.** Неринг (Zur Klassifikation der Viskositätsgleichungen. Nehring O.), Plaste und Kautschuk, 1955, **2**, № 8, 180—181 (нем.)

Ур-ния функциональной зависимости между относительной вязкостью р-ров и конц-ией растворенного в-ва, имеющиеся в литературе, разбиты автором на 3 группы: на ур-ния с линейной, гиперболической и показательной функциями. Все эти ур-ния, как показано на примерах, представляют собой лишь приближенное решение. Е. Х.

77688. **Изучение плотности и вязкости некоторых растворов электролитов. I. Система KNO_3— $Pb(NO_3)_2$— H_2O. II. Система $Pb(NO_3)_2$— $NaNO_3$— H_2O.** Габе (Studii asupra densităţilor şi coeficienţilor de viscozitate in unele sisteme de soluţii de electroliţi. I. Sistemul KNO_3— $Pb(NO_3)_2$— H_2O. II. Sistemul $Pb(NO_3)_2$— $NaNO_3$— H_2O. Gabe Julian), Studi şi cercetări ştiinţ. Acad. RPR. Fil. Iaşi, 1955, **6**, № 3-4, 329—345 (рум.; рез. русс., франц.)

I. Исследованы плотность и вязкость систем KNO_3— H_2O, $Pb(NO_3)_2$— H_2O, KNO_3— $Pb(NO_3)_2$— H_2O (I) при 20°. Обсуждена применимость ур-ния $I\,\eta^{-1/2}=$ const, где I — интенсивность предельного тока, η — вязкость к системе (I) в случае конц. р-ров. Характер зависимости вязкости от конц-ии компонентов подтверждает наличие в р-рах комплексного иона. Полученный вывод хорошо согласуется с полярографич., потенциометрич. и спектрофотометрич. данными.

II. Исследована вязкость системы $Pb(NO_3)_2$— $NaNO_3$— H_2O и влияние конц-ии компонентов и т-ры. Обсуждена применимость предельного закона Джонса и Дола. Отклонения от предельного закона обусловлены изменением структуры системы и зависят от конц-ии компонентов. М. С.

77689. **Исследование плотности смеси нормального пропилового спирта с водой в зависимости от температуры и концентрации.** Эмирасланов (Нормал пропил спирти илә су гарышығынын консентрасия вә температурадан асылы олараг сыхлығынын өјрәнилмәси. Әмирасланов А. М.), Азәрб. дөвләт. пед. инст. әсәрләри, Тр. Азерб. гос. пед. ин-та, 1955, **2**, 81—88 (азерб.)

77690. **Электролитические свойства водных растворов полиэлектролитов.** Уолл, Доримус (Electrolytic properties of aqueous solutions of polymeric electrolytes. Wall Frederick T., Doremus Robert H.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 6, 1557—1560 (англ.)

Измерены электропроводность и числа переноса р-ров полиакриловой к-ты, частично нейтрализованной NaOH. Найдено, что кол-во ионов Na^+, связанных с ионом полимера, подвижность ионов полимера и числа переноса полиионов уменьшаются с ростом кон-ции полимера. Обнаружено, что кол-во связанного Na остается постоянным в широком интервале т-р (0°—42°). Доля связанного катиона и подвижность полииона не изменяются при замене иона Na^+ на ион K^+. Из эксперим. данных по числам переноса следует, что на скорость обмена несвязанного катиона мало влияет изменение степени нейтр-ции, кон-ция полимера, природа одновалентного катиона, тип полииона и т-ра р-ра. М. С.

77691 Д. **Определение дифференциальных коэффициентов диффузии.** Уэндт (Determination of differential diffusion coefficients. Wendt Robert Charles. Doct. diss., Univ. Illinois,), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 11, 2036 (англ.)

77692 Д. **Изучение ансольвокислот в аммиаке. Эфиры ортованадиевой и кремниевой кислот в аммиаке.** Эйдинг (Zur Kenntnis von Ansolvosäuren im Ammonosystem. Das Verhalten v. Estern d. Orthovanadin- und Dikiesels ure im Amminosystem. Eiding Dieter. Diss., Math.-naturwiss. F., Bonn, 1954, Maschinenschr.), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, **B**, № 19, 1366 (нем.)

См. также: Растворимость 77533, 77557, 77558, 77566. Диффузия 77545, 77561. Структура р-ров 77325, 77333, 77334, 77516, 77601, 77806. Кислотно-основные равновесия 77605, 77606. Др. вопр. 77562, 77563, 77590

ЭЛЕКТРОХИМИЯ

77693. **Электрохимические исследования в Индии в 1955г.** Сринивасан (Electrochemical research in India — 1955. Srinivasan N. R.), Chem. Age, 1956, **74**, № 1927, 1317—1319 (англ.)

Обзор. Библ. 28 назв. М. П.

77694. **Об изменении ионной электропроводности жидких химических индивидов и систем с температурой.** Клочко М. А., Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 4, 1010—1021

Рассмотрены причины изменения уд. электропроводности ($\varkappa$) жидких индивидуальных в-в и систем с т-рой (T). Указано, что важнейшим фактором, обусловливающим, наряду с вязкостью (η) и плотностью (d), изменение $\varkappa$ всех без исключения жидких электролитов с т-рой, является изменение интенсивности теплового движения ионов. Увеличение интенсивности теплового движения ионов с ростом T уменьшает $\varkappa$ вследствие торможения движения ионов в направлении электродов. Предложено ур-ние: $\varkappa_2 = \varkappa_1 T_1^n \eta_1 d_2 / T_2^n \eta_2 d_1$ (1), позволяющее вычис-

лить $\varkappa_2$ при T_2, если известны $\varkappa_1$, η_1 и d_1 при T_1 и η_2 и d_2 при T_2. Путем сопоставления теоретич. и эксперим. данных показано, что отрицательный температурный коэфф. ($d\varkappa / dT$) является для электролитов не случайным, а характерным признаком и проявляется в тех областях т-ры и конц-ий, где изменение η с T невелико. При расширении интервала исследований в сторону высоких T, отрицательный $d\varkappa / dT$ может проявиться у любых электролитов, в частности в солевых расплавах. Автор предлагает пользоваться делением всех электролитов на автолиты, проводящие и в индивидуальном жидком состоянии, и в р-рах, и гетеролиты, которые образуют проводящие р-ры из непроводящих компонентов (Bousfield W. R., Lowry T. M., Phil. Trans., Serie A., 1905, **204**, 253). В отличие от автолитов гетеролиты изменяют степень электролитич. или термич. диссоциации образуемых ими с р-рителем (или другими компонентами системы) проводящих соединений при изменении T. Это изменение может быть приближенно учтено по отклонению $\varkappa$, рассчитанных по ур-нию 1, от опытных данных. И. З.

77695. Электропроводность тройных систем, состоящих из аминов, уксусной кислоты и воды. М и с к и д ж ь я н С. П., В о л и н а И. А., Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 4, 1041—1045

Измерялась уд. электропроводность $\varkappa$ р-ров тройных систем: хинолин — CH_3COOH (**I**) — вода, анилин — **I** — вода и пиридин — **I** — вода в зависимости от содержания воды при 20°. Соотношение между двумя первыми компонентами не менялось и отвечало составам соединений, установленных в двойных системах методами физ.-хим. анализа. При увеличении содержания воды $\varkappa$ растет, достигает максим. значения при 95 мол. % воды и затем резко снижается. $\varkappa$ р-ров тройных систем всегда больше $\varkappa$ р-ров двойных систем, образованных из аминов и **I** или из **I** и воды. Возрастание $\varkappa$ объясняется независимой ионизацией **I** в воде и комплексного соединения, образованного амином и **I**. Б. М.

77696. Потенциал 3,5 н. каломельного электрода при температурах от 40 до 90°. Ш т р а ф е л ь д а, П о л е й (Potenciál 3,5 N kalomelové elektrody od 40 do 90° C. Š t r á f e l d a F r a n t i š e k, P o l e j B o h u m i l), Chem. listy, 1956, **50**, № 2, 185—189 (чеш.)

Измерен потенциал (П) 3,5 н. каломельного электрода при т-рах 40—90° с интервалом 5° при помощи элемента $Pt(H_2)|HCl(0{,}01\ M)||KCl$ (3,5 н.) Hg_2Cl_2, Hg. Оба электрода находились при одинаковой т-ре. П 3,5 н. каломельного электрода при всех т-рах быстрее устанавливается, чем П насыщ. к. э. Воспроизводимость П $\sim$0,1—0,2 *мв*. Температурная зависимость П, начиная с 45°, практически линейна и температурный коэфф. равен 0,48 *мв/град*. L. Matoušek

77697. Стандартный потенциал хлорсеребряного электрода при температурах от 60 до 90°. Ш т р а ф е л ь д а (Standardní potenciál chloridostříbrné elektrody od 60 do 90° C. Š t r á f e l d a F r a n t i š e k), Chem. listy, 1956, **50**, № 2, 190—195 (чеш.)

Описан водородный электрод с автоматич. замкнутой циркуляцией газа. При помощи этого электрода определен стандартный потенциал $E°$ хлорсеребряного электрода с точностью до $\pm 5 \cdot 10^{-5}$ *b в* интервале 60—90°: $E° = 0{,}19635 - 8{,}1858 \cdot 10^{-4} (t - 60) - 3{,}1144 \cdot 10^{-6} (t - 60)^2 + 7{,}824 \cdot 10^{-9} (t - 60)^3$. L. Matoušek

77698. Электродвижущие силы термоцепей с расплавленными солями. М а р к о в Б. Ф., Докл. АН СССР, 1956, **108**, № 1, 115—117

Измерены электродвижущие силы E термоцепей с расплавленными галогенидами Ag как в индивидуальном состоянии, так и в смеси с галогенидами щел. металлов. Термоячейка состояла из двух сосудов, соединенных узкой трубкой и находящихся при разных т-рах. В сосуды помещался расплав, два шариковых Ag-электрода и термопары. В хорошем приближении E изменяется линейно с разностью т-р электродов. Найдены следующие значения dE/dT (*мв/град*): AgJ 0,505; AgBr 0,456; AgCl 0,420; AgCl·LiCl (50 мол. %) 0,424; AgCl·KCl (эвт.) 0,383; AgCl·CsCl (50 мол. %) 0,356. По методу Вагнера (Wagner C., Ann. Phys., 1929, **3**, 629) значения dE/dT расчленены на две составляющие — гетерог. и гомог. термоэлектрич. эффекты. Гомог. эффект изменяется в той же последовательности, как для твердых галогенидов Ag, что указывает, по мнению автора, на одинаковый тип проводимости в обоих случаях. Б. М.

77699. Мембранные электроды из глины для измерения активности ионов цинка, марганца и кобальта. М и т р а, Ч а т т е р д ж и (Clay membrane electrodes for the measurement of zinc, manganese and colalt ion activities. M i t r a D. K., C h a t t e r j e e B.), J. Indian Chem. Soc., 1955, **32**, № 11, 751—753 (англ.)

Измерена э. д. с. цепей, состоящих из находящихся между двумя насыщ. к. э. р-ров солей изучаемых металлов известной и неизвестной активностей (a), разделенных мембраной из глины, проницаемой только для катионов. При $a = 0{,}0001$—$0{,}0081$ для Cu^{2+}, Mn^{2+} и Co^{2+} и при $a = 0{,}0001$—$0{,}0243$ для Zn^{2+} эксперим. значения a близки к рассчитанным по ур-нию Нернста. А. Г.

77700. Измерение активности ионов бромида и нитрата в растворах электролитов при помощи мембранных электродов из смолы. Б а с у (Measurement of bromide and nitrate ion activity in electrolytic solutions with resin-membrane electrodes. B a s u A. S.), Sci. and Culture, 1956, **21**, № 8, 447 (англ.)

В продолжение работ (РЖХим, 1955, 5340, 34126) при помощи мембранных электродов из синтетич. анионитов ионак 300 (**I**) и IR-4B (**II**) измерены активности ионов NO_3^- (конц-ии 0,001—0,01 *Мл*) и Br^- (конц-ии 0,001—0,1 *Мл*). Показано, что для **II** совпадение эксперим. значений э. д. с. с теоретич. лучше, чем для **I**. А. Г.

77701. Потенциометрическое определение pH. З е й д л е р (Die potentiometrische Bestimmung des ph-Wertes. S e i d l e r H e l m u t), Chem. Labor und Betrieb, 1956, **7**, № 6, 237—246 (нем.)

Обзор. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 67990. М. П.

77702. О щелочных ошибках стеклянного электрода. Л а н д к в и с т (On the alkaline error of the glass elektrode. L a n d q v i s t N i l s), Acta chem. scand., 1955, **9**, № 4, 595—612 (англ.)

Сделана попытка объяснить поведение стеклянных электродов (СЭ) в щел. р-рах на основе представлений об ионообменной адсорбции. При выводе основного ур-ния учитывается зависимость энергии адсорбции ионов в стекле от степени ионообменного замещения. После ряда преобразований и приближений выведенное ур-ние приводится к известной эмпирич. ф-ле, выражающей зависимость потенциала СЭ от состава р-ра. Эксперим. данные автора для буферных р-ров pH 9—11,5 и для конц-ий ионов Na^+ 0,10—4,00 н. и ионов Li^+ 0,1—1,0 н. при 10, 25 и 50° хорошо выражаются полученной ф-лой. Описан метод, позволяющий вносить поправку на щел. ошибку СЭ для р-ров с неизвестной активностью ионов Na^+. М. Ш.

77703. Потенциалы на границе раздела. Ш т а н г е (Grenzflächenpotentiale. S t a n g e R.), Wiss. und Fortschr., 1956, **6**, № 4, 102—104 (нем.)

Краткий обзор. М. П.

77704. Об измерении поляризационной емкости. Д е в а и, Б е р е ш (Megjegyzések a polarizációs kapacitás méréséhez. D é v a y J ó z s e f, B é r e s n é T r i z n y a i M a r i a), Magyar kém. folyóirat, 1954, **60**, № 11, 325—331 (венг.; рез. нем.)

При помощи видоизмененного метода Эрдей-Груза и Кромрея (Erdey — Gruz T., Kromrey G. G., Z. phys. Chem.,

ХИМ

1931, **157,** 213) проведены измерения поляризационной емкости Hg-электродов в 1 н. KCl при различных плотностях тока и различных частотах импульсов тока прямоугольной формы для области электродных потенциалов более отрицательных, чем потенциал н. к. э. Применявшийся ток характеризовался наличием промежутков без тока между положительными и отрицательными импульсами тока. На основе анализа полученных осциллограмм сделан вывод, что во время периода заряжения не достигается равновесное строение двойного электрич. слоя, и изменения в его внешней обкладке продолжаются во время перерыва тока. К. П.

77705. К кинетике очень быстро протекающих адсорбционных процессов на ртутных электродах. Лоренц, Мёккель (Zur Kinetik sehr schnell verlaufender Adsorptionsvorgänge an Quecksilberelektroden. Lorenz W., Möckel F.), Naturwissenschaften, 1956, **43,** № 9, 197 (нем.)

Предварительное сообщение о результатах измерения скорости адсорбции (А) поверхностноактивных в-в (ПАВ) на Hg в случаях, когда А протекает значительно быстрее, чем диффузия ПАВ к поверхности электрода. Исследование проводилось методом измерения импеданса двойного слоя в интервале частот 1—100 *кгц*. Приводятся данные по скорости А фенола, *н*-бутилового спирта и метилэтилкетона из 1 н. KCl. Предложенный метод пригоден для измерения скоростей А $\backsim 10^{-3}$ *моль/см² сек*. Г. Ф.

77706. Электростатическая свободная энергия и другие свойства состояний с необратимой поляризацией. I. Маркус (Electrostatic free energy and other properties of states having nonequilibrium polarization. I. Marcus R. A.), J. Chem. Phys., 1956, **24,** № 5, 979—989 (англ.)

Ряд процессов, напр. перенос электронов, окислительно-восстановительные р-ции на электродах, возбуждение электронных уровней у ионов в р-рах и другие, может протекать через такие промежуточные состояния, в которых электростатич. поляризация систем не находится в равновесии с полем присутствующих электрич. зарядов. Напр., при абсорбции света ион, находящийся в р-ре, почти мгновенно переходит в возбужденное состояние, тогда как для ориентации диполей, соответствующей этому состоянию, требуется значительно большее время. Обычные выражения для электростатич. свободной энергии (F_e) не учитывают этих отклонений от равновесия и обладают поэтому ограниченной приложимостью к таким процессам. Автор выводит ур-ния для различных термодинамич. функций систем, находящихся в состояниях с необратимой (неравновесной) поляризацией, а именно для F_e, полной энергии, энтропии и пространственного распределения электростатич. потенциала. Величины F_e, напр., могут быть использованы для расчета вероятности возникновения неравновесных состояний. И. З.

77707. О механизме действия постоянного импульсного тока на растворы электролитов. Товбин М. В., Товбин А. В., Укр. хим. ж., 1956, **22,** № 2, 146—152

Исследовался процесс прохождения через электролитич. ячейку с Pt-электродами и различными р-рами электролитов коротких ($\tau = 2—250$ μ сек.) прямоугольных импульсов тока при одновременном наложении на ячейку постоянной поляризации, близкой к напряжению разложения соответствующих электролитов. В каждом случае нормальный электролиз идет только при $\tau > \tau_{(мин)}$, причем в 0,05 н. KJ, KBr, KCl, 0,5 н. KJ и 0,02 н. H_2SO_4 значения $\tau_{(мин.)}$ практически одинаковы и определяются, согласно авторам, кинетикой разряда ионов H_3O^+. Величина $\tau_{(мин.)}$ уменьшается при увеличении импульсного напряжения (V) в соответствии с эмпирич. ур-нием: $(\tau_{(мин.)} - \tau_0)V = k$, где τ_0 и k — константы Зависимость $\tau_{(мин.)}$ от т-ры (0—45°) хорошо подчиняется экспоненциальному закону, откуда авторы вычисляют фактич. энергию активации процесса разряда ионов H_3O^+, оказывающуюся равной 3,8 *ккал/г-ион* при $V = 0,7$ *в*. И. З.

77708. Применение электрохимических моделей к решению электрохимических проблем. Пьонтелли, Бьянки, Берточчи, Ривольта (Modelli elettrochimici applicati alla risoluzione di problemi elettrochimici. Piontelli Roberto, Bianchi Giuseppe, Bertocci Ugo, Rivolta Bruna), Ricerca scient., 1956, **26,** № 3, 838—859 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Рассмотрены принципы и примеры применения электрохим. моделей к решению электрохим. проблем: методики измерения перенапряжения, распределения тока в электролитич. ваннах, диффузионных процессов, процессов коррозии. М. П.

77709. О механизме электролитического осаждения металла на пассивированную поверхность. Каданер Л. И., Масик А. Х., Докл. АН СССР, 1956, **107,** № 2, 276—279

Изучена электрокристаллизация металла на пассивированной поверхности (ПП) и непассивированной поверхности (НП) Fe и Cu. Показано, что на ПП число кристаллов Sn значительно больше, чем на НП. Путем осциллографич. измерений показано, что при электроосаждении Sn потенциал Fe-образцов с ПП положительнее, чем потенциал образцов с НП, и что в случае ПП происходит задержка возрастания потенциала, особенно при низких плотностях тока, соответствующая, по мнению авторов, процессу восстановления пассивирующей пленки. Потенциал Fe-образцов с ПП, покрытых Zn, более положителен, чем потенциал образцов с НП, особенно при осаждении Zn из цинкатного электролита. Авторы объясняют это неполным восстановлением окисной пленки при электролизе. Результаты опытов по электроосаждению Cu на Au-электроде, покрытом сульфидной пленкой, содержащей радиоактивный изотоп S^{35}, также свидетельствуют о частичном восстановлении этой пленки при электроосаждении. Отмечается отсутствие текстуры Sn-покрытий и полное сходство рентгенограмм для образцов с ПП и НП, что авторы рассматривают как свидетельство того, что металл не осаждается непосредственно на пассивную пленку, которая должна была бы оказывать ориентирующее влияние на процесс кристаллизации. Высказывается мнение, что пассивирование металла в р-рах окислителей приводит к очистке поверхности от различных пленок органич. происхождения и к более высокой однородности поверхности. Последнее способствует образованию бо́льшего числа мелких кристаллов и, следовательно, меньшей пористости и большей сцепляемости осадка с основой. З. С.

77710. О механизме электролитического осаждения металла на пассивированную поверхность. Масик А. Х., Каданер Л. И., Науч. зап. Харьковск. ин-та сов. торговли, 1956, вып. 5 (7), 181—190

Более подробное изложение работы авторов (см. пред. реф.) З. С.

77711. Напряжение разложения азотнокислых растворов серебра и теллура. Медведева З. С., Изв. Сектора физ.-хим. анализа ИОНХ АН СССР, 1956, **27,** 150—156

С целью изучения процесса катодного осаждения Ag из водн. р-ров $AgNO_3$, загрязненных Te, измерены напряжения разложения (НР) 0,1; 1 и 2 н. $AgNO_3$; тех же р-ров в присутствии 0,8 н. HNO_3; кислых р-ров $Te(NO_3)_4$ с содержанием Te 10; 1 и 0,1 *г/л*; р-ров $AgNO_3$+ $Te(NO_3)_4$ и 8, 0,8 и 0,08 н. р-ров HNO_3. Из сопоставления изменения НР исследованных р-ров и электродных потенциалов Ag и Te сделан вывод о совместном осаждении Ag и Te из всех изученных р-ров. Показано, что в присутствии Te снижаются НР р-ров $AgNO_3$ и потенциал катода, что

ХИМ

ведет к совместному осаждению Ag и Te на катоде и к образованию губчатых катодных осадков вследствие загрязнения Ag поверхностноактивным Te, размельчающим крупные кристаллы Ag. З. М.

77712. Деполяризующее действие меркаптоуксусной кислоты при электроосаждении меди. Сукава, Уинклер (Depolarization by mercaptoacetic acid during electrodeposition of copper. Sukava A. J., Winkler C. A.), Canad. J. Chem., 1956, **34**, № 2, 128—132 (англ.)

В продолжение работ (РЖХим, 1956, 490, 9457) изучено влияние меркаптоуксусной кислоты (**I**) на катодную поляризацию (КП) при электроосаждении Cu из кислых р-ров $CuSO_4$ при 24,5° и $i = 2$ *а/дм²*. Показано, что **I** оказывает деполяризующее влияние при всех конц-иях (до 20 *мг/л*), причем особенно сильное снижение КП происходит при повышении конц-ии **I** до 5 *мг/л*. При конц-ии **I** 20 *мг/л* КП составляет 35 *мв*. Введение в р-р, содержащий **I**, небольшого кол-ва ионов Cl^- вызывает дальнейшее снижение КП. При совместном присутствии **I** и цистина действие **I** не меняется. Деполяризующее действие **I** объяснено уменьшением перенапряжения разряда комплексов ионов Cu^{2+} с **I** по сравнению с гидратированными ионами Cu^{2+}. Усиление деполяризующего влияния **I** в присутствии ионов Cl^-, по мнению авторов, связано с образованием и разрядом еще более легко разряжающихся комплексов Cu^{2+} с **I** и Cl^-. Увеличение деполяризации при продолжительном электролизе трактуется как следствие уменьшения истинной i в результате образования грубых осадков Cu с большей поверхностью. З. С.

77713. Анодная поляризация кадмия в растворах едкого натра. Дезидерьева И. П., Тимошенко Н. Е., Уч. зап. Казанск. ун-та, 1956, **116**, № 1, 158—161

С целью исследования механизма пассивации Cd измерялись анодные поляризационные кривые и кривые изменения потенциала (φ) Cd во времени (для различных исходных плотностей тока i) в р-рах 1; 2,8; 8 и 14 н. NaOH при 20—50° и $i = 0{,}2—1{,}0$ *а/дм²*. Резкое изменение φ в начале измерений свидетельствует о быстром образовании пассивирующей пленки на Cd. На основании анализа вида поляризационных кривых при высоких положительных φ для р-ров NaOH различных конц-ий предполагается, что в 1 н. NaOH образуется $Cd(OH)_2$, в более конц. р-рах первоначально образовавшийся $Cd(OH)_2$ распадается до CdO, через который, однако, при достаточно высоких i возможно дальнейшее растворение Cd, прекращающееся только после вторичного образования слоя $Cd(OH)_2$, сохраняющегося и после выключения тока. Г. Ф.

77714. К вопросу об анодном растворении амальгамы цинка. Лосев В. В., Ж. физ. химии, 1956, **30**, № 6, 1402—1403

В связи с работой, опубликованной ранее (РЖХим, 1956, 18893), показано, что при анодной поляризации амальгамы Zn (200 *ммоль/л*) в подкисленном р-ре 0,1 *М* NaCl в атмосфере N_2 анодный выход Zn по току при $i = 1$ *ма/см²* составляет $102{,}4 \pm 2{,}2\%$. В. Л.

77715. Фотоэлектрохимическое исследование оксидированных хрома, никеля и хромоникелевой стали в щелочном растворе. Рабинович И. Б., Веселовский В. И., Ж. физ. химии, 1956, **30**, № 2, 313—320

Исследовалось действие излучения оптич. частот на электрохим. свойства термически оксидированных металлов (ОМ) и неоксидированных металлов (НМ): Cr, Ni и хромоникелевой стали (**I**) в 0,1 н. NaOH при 15—18°. Измерялись анодные поляризационные кривые, кривые заряжения и кривые спектральной чувствительности фотогальванич. эффекта (ФЭ). Показано, что на всех исследованных электродах наблюдается ФЭ, причем на ОМ этот эффект выражен значительно сильнее, чем на НМ. Полученные данные согласуются с предположением о сенсибилизационном характере механизма ФЭ, согласно которому в случае Cr и Ni излучение поглощается толстым слоем окисла, а фотогальванически активными являются потенциалопределяющие комплексы $Cr^{n+} \cdot Cr_2O_3 \cdot nOH^-$ и $(Ni \cdot NiO)^{n+} \cdot nOH^-$. Аналогичные результаты получены для **I**, причем из близкого совпадения данных для **I** и Cr следует, что термически образующиеся окисные слои на **I** близки по составу к соответствующим окислам на оксидированном Cr. Г. Ф.

77716. Электрохимическое поведение (включая перенапряжение водорода) железа в кислых средах. Стерн (The electrochemical behavior, including hydrogen overvoltage, of iron in acid environments. Stern Milton), J. Electrochem. Soc., 1955, **102**, № 11, 609—616 (англ.)

Исследовалась зависимость между электрохим. характеристиками (величина стационарного потенциала ($\varphi_{(ст.)}$), перенапряжение водорода, анодная поляризуемость) чистого Fe в кислых р-рах и скоростью его коррозии (V) в этих условиях. Основные данные получены в р-рах 4% NaCl, подкисленных HCl, в атмосфере H_2, в отсутствие перемешивания при pH 1—5 и 25°. Зависимость $\varphi_{(ст.)}$ от pH выражается прямой с коэфф. наклона 0,0559 *в*. V практически не зависит от pH в интервале pH 1—4. Для р-ров с pH < 3, в которых выделение H_2 не осложняется концентрационной поляризацией, эксперим. значения V удовлетворительно совпадают с вычисленными по результатам поляризационных измерений. Показано, что, вследствие наложения концентрационной поляризации по отношению к ионам водорода, катодные поляризационные кривые имеют перегибы, лежащие при тем более высокой плотности тока i, чем ниже pH. При потенциалах, лежащих отрицательнее этих перегибов, зависимость (φ, lg i) для р-ров с различными исходными pH выражается ур-нием $\varphi = -0{,}670 - 0{,}174 \lg i$ (i — в μ *а/см²*), отвечающим выделению H_2 за счет разряда молекул H_2O. Катодные кривые (φ, lg i) сняты также в 0,1 *М* р-рах лимонной и малеиновой к-т. Между анодными поляризационными кривыми, снятыми в прямом и обратном направлениях, наблюдается заметный гистерезис. Я. К.

77717. Влияние добавок легирующих элементов к железу на перенапряжение водорода и скорость коррозии в кислых средах. Стерн (The effect of alloying elements in iron on hydrogen overvoltage and corrosion rate in acid environments, Stern Milton), J. Electrochem. Soc., 1955, **102**, № 12, 663—668 (англ.)

Исследовалось влияние добавок S (0,02%), P (0,017%), C (0,11%), Cu (0,11%), Mn (0,11%) и Si (0,08%), а также некоторых сочетаний этих элементов (0,11% Mn + 0,032% S, 0,08% Cu + 0,022% S, 0,10% Cu + 0,028% P) к чистому Fe на скорость коррозии (V) и перенапряжение водорода в описанных ранее условиях (см. пред. реф.). Установлено, что введение S и P заметно увеличивает V, однако в присутствии Cu и Mn ускоряющее действие S на процесс растворения Fe проявляется значительно слабее. Для 0,1 *М* р-ра малеиновой к-ты значение V меньше, чем для других исследованных р-ров с близкими величинами pH. В отличие от чистого Fe для сплавов V в 4% NaCl заметно повышается с понижением pH. Эксперим. значения V удовлетворительно совпадают с вычисленными из данных о перенапряжении водорода и величин стационарного потенциала. Результаты поляризационных измерений показывают, что изменение V с природой вводимой добавки может вызываться не только соответствующим изменением постоянных, характеризующих перенапряжение водорода, но и постоянных, характеризующих перенапряжение анодной р-ции. Показано, что характер коррозионного разрушения зависит от природы вводимой добавки: так, образцы, содержащие C, корродируют с образованием питтингов; в присутствии S наблюдается как межкристаллитная коррозия, так и образование питтин-

XUM

гов по центрам граней кристаллов; образцы, которые наряду с S содержали также Mn, склонны к питтинговой коррозии во всех р-рах, за исключением р-ра малеиновой к-ты. Я. К.

77718. Растворение металлов в кислых водных растворах. I. Соотношения между током и потенциалом для железа и мягкой стали. Макридес, Комодромос, Хаккерман (Dissolution of metals in aqueous acid solutions. I. Current-potential relattions for iron and mild steel. Makrides A. C., Komodromos N. M., Hackerman Norman), J. Electrochem. Soc., 1955, **102**, № 7, 363—369 (англ.)

Измерены скорости растворения (*V*) и потенциалы (*E*) чистого железа (99,92—99,96% Fe) и мягкой стали в р-рах HCl (0,5—4,0 н.), а также в 2,0 н. HCl с добавками $Ce(SO_4)_2$, $FeCl_3$ и $K_2Cr_2O_7$. В чистых р-рах HCl в атмосфере N_2 зависимость *V* от активности (*a*) к-ты выражается прямой с коэффициентом наклона $7,3 \cdot 10^{-2}$ *μ экв/см² мин*; вращение образца (2180 об/мин) уменьшает коэфф. наклона до $6,9 \cdot 10^{-2}$ *μ экв/см² мин*. Сходные результаты получены также с образцами из мягкой стали, для которых *V* на 35% превосходила *V* Fe. Для Fe зависимость величины *E*, измеренной через 15 мин. после погружения образца в р-р, от *a* (в интервале *a* 1—10) выражается ур-нием $E = -0,45 + 0,047 \lg a$ (*E* — относительно насыщ. к. э.). Для тех же р-ров зависимость *V* Fe, выраженной в электрич. единицах (*i* в *ма/см²*), от *E* выражается ур-нием $E = -0,415 + 0,054 \lg i$ (для скорости вращения 2180 об/мин). В р-рах, содержащих деполяризаторы, в которых растворение образца за счет выделения H_2 составляло от 5 до 15% общей скорости растворения, зависимость *V* от конц-ии деполяризатора, при постоянной скорости перемешивания, также является линейной. Как и в чистых р-рах HCl, зависимость *E* от $\lg i$ является линейной, причем положение этой прямой практически не зависит от природы деполяризатора: $E = -0,44 + 0,0?0 \lg i$ (при 2180 об/мин). Предполагая, что растворение металла является результатом сопряженного протекания на его поверхности катодной и анодной р-ций, авторы делают вывод, что эти ур-ния могут быть использованы для приближенной характеристики хода анодной поляризационной кривой. Я. К.

77719. Истолкование значения потенциалов пассивного железа. Прайор (An interpretation of the significance of the potentials of passive iron. Pryor M. J.), J. Electrochem. Soc., 1955, **102**, № 4, 163—169 (англ.)

Измерены стационарные потенциалы ($\varphi_{(ст.)}$) Fe-электрода в 0,1 н. р-рах различных анодных ингибиторов (И) коррозии Fe в широкой области pH. Показано, что по поведению $\varphi_{(ст.)}$ исследованные И могут быть разделены на два класса. В р-рах $NaNO_2$, Na_2MoO_4, C_6H_5COONa, CH_3COONa, Na_2WO_4, Na_2CrO_4, Na_2CO_3 и NaOH, которые при взаимодействии с ионами Fe^{2+} и O_2 образуют гидратированные окислы Fe, $\varphi_{(ст.)}$ смещается в отрицательную сторону с увеличением pH и конц-ии И. В р-рах И, которые при взаимодействии с ионами Fe^{2+} и O_2 образуют фосфаты 2- или 3-валентного Fe, повышение pH сопровождается смещением $\varphi_{(ст.)}$ в положительную сторону. По абс. величине эффекты, наблюдаемые в р-рах И 1-го класса, значительно превосходят эффекты, наблюдаемые в р-рах И 2-го класса, для тех же интервалов pH. Образцы, предварительно обработанные р-ром HCl, имеют более отрицательные значения $\varphi_{(ст.)}$ по сравнению с образцами, обработка которых ограничивалась предварительной шлифовкой. Добавление хлорида к р-рам Na_2HPO_4 и NaOH также сопровождается сдвигом $\varphi_{(ст.)}$ в отрицательную сторону, причем эти эффекты делаются более заметными с повышением pH. На примере 0,1 н. р-ра NaOH показано, что повышение конц-ии растворенного O_2 сопровождается смещением $\varphi_{(ст.)}$ в положительную сторону. Полученные результаты истолкованы на основании теории, согласно которой действие анодных И связано с образованием поверхностных окисных пленок. Я. К.

77720. Механизм замедления коррозии с помощью пертехнецат-иона. II. Обратимость механизма замедления. III. Изучение перренат-иона. Картледж (The mechanism of the inhibition of corrosion by the pertechnetate ion. II. The reversibility of the inhibiting mechanism. III. Studies on the perrhenate ion. Cartledge G. H.), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 1, 28—32, 32—36 (англ.)

II. Исследовалась обратимость процесса замедления коррозии (ПЗК) Fe и стали под действием иона TcO_4^- в р-рах, насыщенных воздухом. Для этого изучалось влияние добавок Na_2SO_4 (**I**) и $KReO_4$ (**II**) на скорость коррозии углеродистой стали в р-рах, содержащих $KTcO_4$ (**III**), при 100 и 23°. Найдено, что добавки **I** и **II** нарушают ПЗК ионом TcO_4^-, причем это нарушение для **I** выражено значительно сильнее, чем для **II**. Показано, что прибавление **I** или **II** к р-ру **III** приводит к сдвигу потенциала *E* электролитического Fe в отрицательную сторону. Последующая замена смеси **III** и **I** (или **II**) на р-р **III** без добавок вызывает возвращение *E* к исходному значению. Миним. конц-ия **I**, обеспечивающая заметный сдвиг *E*, ниже, чем соответствующая конц-ия **II**. Замена воздуха на N_2 также вызывает сдвиг *E* в отрицательную сторону, причем последующее насыщение р-ра воздухом уничтожает этот эффект. Увеличение конц-ии **III** вызывает сдвиг *E* в положительную, а уменьшение — в отрицательную сторону. Обратимость ПЗК Fe ионом TcO_4^- доказана также на примере добавки $CuSO_4$. Нарушение ПЗК ионом TcO_4^- в присутствии исследованных электролитов объяснено специфич. действием этих электролитов, проявляющимся в конкуренции между различными ионами при их адсорбции на поверхности металла.

III. Исследовалось влияние иона ReO_4^- на коррозию Fe и стали в насыщ. воздухом р-рах при pH ~6. В отличие от TcO_4^- ион ReO_4^- не уменьшает коррозию стали и лишь очень мало сдвигает *E* Fe в положительную сторону по сравнению со случаем р-ров без **II**. Добавка **I** к р-ру, содержащему **II**, вызывает обратный сдвиг *E* в положительную сторону, причем для заметного сдвига *E* в случае иона ReO_4^- достаточна меньшая конц-ия **I**, чем в случае иона TcO_4^-. Замена воздуха на N_2 как для р-ров с **II**, так и для р-ров с **I** без **II** приводит к смещению *E* в отрицательную сторону; последующая замена N_2 на воздух восстанавливает исходное значение *E*. Предполагается, что причиной уменьшения коррозии ионом TcO_4^- является электростатич. поляризация электрода под влиянием адсорбированного тетраэдрич. иона, причем проявляющийся в непосредственной близости от адсорбированного иона эффект наводки заряда зависит от специфич. особенностей иона, которые в случае ReO_4^- являются в этом смысле неблагоприятными. По мнению автора, предлагаемый механизм можно применить и для объяснения влияния Cl^- и S^{2-} на коррозию Fe. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 38271. Г. Ф.

77721. Электрохимия нержавеющей стали в серной кислоте. Картледж (Electrochemistry of stainless steel in sulphuric acid. Cartledge G. H.), Nature, 1956, **177**, № 4500, 181—182 (англ.)

ХИМ

Исследовалось электрохим. поведение нержавеющей стали (НС), покрытой окисной пленкой путем нагревания при 445° на воздухе в течение 2 часов, в разб. р-рах H_2SO_4 при 25—90°. Определялось изменение во времени (t) стационарного потенциала (φ) НС и кол-ва растворившегося Fe (m). В некоторый момент t на кривых (φ, t) наблюдается резкий сдвиг φ в отрицательную сторону, сопровождающийся исчезновением видимой пленки на НС. Затем наступает сдвиг φ в положительную сторону, характер которого зависит от кислотности, т-ры, парц. давления $O_2(P_{O_2})$ и т. д. Обычно на последней ветви кривой (φ, t) можно отметить значение «крит. φ восстановления» ($\varphi_{(кр.)}$), при котором происходит внезапный рост φ, после чего наблюдается небольшой изгиб на кривой и медленный рост до φ, свойственного гладкой Pt в том же р-ре. Для 0,1 н. смеси H_2SO_4 и Na_2SO_4 при 85° и pH 1,46 $\varphi_{(кр.)} = -295$ *мв* (насыщ. к. э.). Сдвиг φ в положительную сторону можно ускорить путем увеличения p_{O_2}, снижения т-ры, прибавления Fe^{3+}, Cu^{2+} и т. д. Кривые (m, t) показывают, что до начала резкого падения φ НС практически не растворяется. В момент спада φ начинается быстрое растворение НС (РЖХим, 1955, 10878) вплоть до момента достижения $\varphi_{(кр.)}$, после чего растворение практически прекращается. Показано, что $\varphi_{(кр.)}$ совпадает с потенциалом электрода Pt (H_2) в тех же условиях. Г. Ф.

77722. Действие полярных органических ингибиторов при растворении металлов в кислотах. Хаккерман, Макридес (Action of polar organic inhibitors in aciddissolution of metals. Hackerman Norman, Makrides A. C.), Industr. and Engng Chem., 1954, **46**, № 3, 523—527 (англ.)

Критически рассмотрены теории катодного замедления растворения (ЗР) металлов в к-тах. Высказано предположение, что ингибитор адсорбируется на всей поверхности металла и может действовать как на катодную, так и на анодную р-ции. Предполагается, что полярные органич. ингибиторы (ПОИ) могут хемисорбироваться на металле за счет электронных пар, обеспечивающих связь ингибитора с металлом. На основе развитых представлений проанализированы литературные данные по влиянию ПОИ на растворение Fe в к-тах. Показано, что с теорией согласуются: 1) более сильные замедляющие свойства соединений S (напр., меркаптанов), чем соответствующих соединений N (аминов) или O (спиртов), а также соединений Se по сравнению с соединениями S; 2) ослабление эффекта ЗР при перехода от алифатич. к ароматич. соединениям данного элемента; 3) усиление эффекта ЗР при введении в соединение метильной группы, особенно в орто-положение; 4) сильное замедляющее действие соединений с двойной связью и др. Г. Ф.

77723. Замедление растворения металлов в кислотах. I. Некоторые общие замечания. Макридес, Хаккерман (Inhibition of acid dissolution of metals. I. Some general observations. Makrides A. C., Hackerman Norman), J. Phys. Chem., 1955, **59**, № 8, 707—710 (англ.)

В продолжение работ авторов (РЖХим, 1955, **45598**; см. пред. реф.) приводятся общие соображения о механизме замедления коррозии (ЗК) металлов в к-тах. ЗК связывается, в первую очередь, с адсорбцией ингибитора (И), причем важная роль приписывается способности И быть «донором электронов». Предполагается, что И может адсорбироваться в виде положительно заряженных ионов, замедляя разряд ионов H^+, а также хемисорбироваться на поверхности металла, уменьшая скорость как катодной, так и анодной р-ций за счет уменьшения активной поверхности электрода. На основании поляризационных измерений сделан вывод о том, что при небольших плотностях тока И в больших конц-иях (C) действует в основном на анодные р-ции, а в малых C в значительной мере уменьшается скорость разряда H^+. По мнению авторов, важность адсорбции в процессе ЗК требует при оценке И учета не только взаимодействия И и металла между собой, но и их взаимодействия с р-рителем. Так как адсорбция определяется близостью C И к насыщению, то переход к р-рителю, в котором растворимость И понижается, позволяет применять И в меньшей C для получения того же эффекта ЗК. Указывается, что для более полного представления о механизме ЗК целесообразно изучать десорбцию И при определенной т-ре, причем при оценке эксперим. данных всегда следует учитывать гидрофобный характер адсорбированной пленки И. Г. Ф.

77724. Влияние азотсодержащих органических ингибиторов на электродный потенциал стали в серной кислоте. Райд (The influence of nitrogen-containing organic inhibitors on the electrode potential of steel in sulfuric acid. Ride R. N.), J. Electrochem. Soc., 1956, **103**, № 2, 98—107 (англ.)

Исследовалось влияние анилина, этиланилина, диметиланилина, диэтиланилина, пиридина, хинолина, хинальдина, β-нафтохинона, диэтиламина, дибутиламина, пиперазина, тетраметилдиаминодифенилметана и бруцина на среднюю скорость растворения и на потенциал мягкой стали в освобожденной от воздуха 1 н. H_2SO_4 при 25°. Измерялась эффективность ингибитора (И) $E = [(w_b - w_i) / w_b] \cdot 100\%$, где w_b и w_i — убыль веса образца в неингибированном р-ре (НР) и в ингибированном р-ре (ИР), а также изменение потенциала ($\Delta\varphi$) электрода в устойчивом состоянии при переходе от НР к ИР. Показано, что для данного И рост конц-ии И (C) вызывает увеличение E и отрицательного значения $\Delta\varphi$; для разных И рост E при $C = \text{const}$ также сопровождается ростом отрицательных $\Delta\varphi$; при данном значении E величины $\Delta\varphi$ для разных И различны. Сделан вывод о влиянии И как на катодную, так и на анодную р-ции, причем предполагается, что это влияние проявляется в результате общей адсорбции И на поверхности электрода. Предполагается, что адсорбция И происходит на слое хемисорбированного на металле атомарного водорода. Адсорбированный И закрывает поры на водородной пленке, через которые возможно анодное растворение металла, а также способствует повышению перенапряжения водорода. Для случая, когда адсорбция подчиняется теории Лангмюра, выведено ур-ние, связывающее скорости растворения в ИР и в НР с $\Delta\varphi$ и C. Г. Ф.

77725. Растворение кадмия в растворах хлорида хрома. Кинг, Хилнер (Dissolution of cadmium in chromic chloride solutions. King Cecil V., Hillner Edward), J. Electrochem. Soc., 1956, **103**, № 5, 261—265 (англ.)

С целью изучения растворения металла в таком р-ре, в котором на поверхности металла не может образовываться нерастворимая пленка, исследовались скорость растворения (СР) и потенциал Cd в 0,033—0,133 *M* $CrCl_3$ [в виде фиолетового (**I**) и зеленого комплексов (**II**)] в присутствии 0,5—4 *M* HCl в атмосфере N_2 при различных скоростях перемешивания (СП) р-ров при 15—35°. СР Cd в р-рах **I** достаточно мала и практически не зависит от СП. Константы скорости р-ции, рассчитанные из данных, полученных через 1—2 часа после погружения электрода в р-р **I**, показывают, что р-ция протекает по первому порядку. Температурные коэфф. р-ции сравнительно высоки. СР Cd в **II** значительно выше, чем в **I**, и зависит от СП. Температурные коэфф. этой р-ции низкие. Показано, что скорость разряда H^+ в исследованных условиях относительно мала и основной катодной р-цией является $Cr(3+) + e \rightarrow Cr(2+)$. Предложены механизмы растворения Cd в **I** и **II**. Предполагается, что в **I** скорость р-ции контролируется химически или электрохимически, а в **II** — диффузией. Г. Ф.

XUM

77726. Кинетика последовательных электрохимических реакций с активационным контролем: анодное выделение кислорода. Бокрис (Kinetics of activation controlled consecutive electrochemical reactions: anodic evolution of oxygen. Bockris J. O'M.), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 4, 817—827 (англ.)

С помощью общей ф-лы (Christiansen C. A., Z. phys. Chem., 1936, **B33**, 145; 1937, **B37**, 374), выражающей суммарную скорость (v) электрохим. р-ции через константы скоростей (k_i) отдельных последовательных стадий этой р-ции, в предположении, что плотность тока (i) и продолжительность электролиза (t) таковы, что конц-ию ионов $OH^-(C_{OH^-})$ вблизи поверхности электрода можно считать постоянной, рассмотрены следующие пять возможных механизмов анодного выделения кислорода (АВК) на металлич. электроде (M): «оксидный»: $OH^- + M = MOH + e$, $2MOH = MO + M + H_2O$ и $2MO = 2M + O_2$; «электрохимический оксидный»: $OH^- + M = MOH + e$; $MOH + OH^- = MO + H_2O + e$ и $2MO = O_2 + 2M$; «перекисно-водородный»: $OH^- + M = MOH + e$; $2MOH = MH_2O_2 + M$; $MOH + MH_2O_2 = MHO_2 + H_2O$ и $MHO_2 + MOH = O_2 + H_2O + 2M$; «электрохимический металл-пероксидный»; $OH^- + M = MOH + e$; $2MOH = MO + H_2O$; $MO + OH^- = MHO_2$ и $2MHO_2 = MO + H_2O + O_2 + M$; «металл-пероксидный»: $OH^- + M = MOH + e$; $2MOH = H_2O + MO$; $MO + MOH = MHO_2$ и $MHO_2 + MOH = H_2O + O_2 + 2M$. При каждом из этих механизмов замедленной (определяющей v) стадией может быть любая из перечисленных 18 стадий. Для каждого из таких 18 возможных случаев получены ф-лы для зависимости v от C_{OH^-}, k_i и поляризации электрода ($\Delta\Phi$), а из них — выражения для предельного наклона кривых перенапряжения, а также значения $(\partial\eta / \partial \ln a_{OH^-})_i$ в кислых и щел. р-рах в отсутствие и в присутствии постороннего электролита, и выражения для солевого эффекта $(\partial\eta / \partial C_{(соли)})_{pH,\,i}$. Совокупность полученных результатов позволяет на основании опытных данных делать выводы о механизме АВК и о его замедленной стадии на каждом данном электроде. С точки зрения развитых представлений рассмотрены некоторые полученные ранее экспериМ. данные. И. З.

77727. О деполяризации двуокисью марганца в гальванических элементах. Брене, Малессан, Грунд (Sur la dépolarisation dans les cellules électrochimiques au bioxyde de manganèse. Brenet Jean, Malessan Pierre, Grund Alfred), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 1, 111—112 (франц.)

Для уточнения прежних результатов (РЖХим, 1953, 4404) рентгенографически изучено изменение структуры MnO_2 при разряде (до 350 *к/г* MnO_2) в элементах с катодами, не содержащими угля. γ-MnO_2 (**I**) при разряде частично восстанавливается, но не изменяет своей кристаллич. структуры (происходит только расширение решетки); кол-во восстановленного MnO_2 соответствует кол-ву прошедшего электричества. Аналогичные результаты получены для смесей α-MnO_2 (криптомелан), β-MnO_2 (пиролюзит) и **I**, причем расширение решетки наблюдалось только у **I**, который обладает способностью к хемосорбции, являющейся первой фазой процесса деполяризации. А. Г.

77728. Исследование гальванического элемента воздушной деполяризации с щелочным электролитом. 2. Влияние добавок в электролит. Маки, Сэдзаки, Накамура (空氣ソーダ濕電池に關する研究.第2報.電解液に對する添加劑の効果. 横良之, 瀬崎幸, 中村典道), 電氣試驗所彙報, Дэнки сикэнсё ихо, Bull. Electroёtechn. Lab., 1954, **18**, № 4, 250—256, 312 (япон.; рез. англ.)

Исследовано влияние добавок CaO, MgO и SiO_2 на работу элемента воздушной деполяризации с Zn-катодом. Показано, что наиболее эффективной добавкой является 30—40 *г/л* H_2SiO_3 в 4,8 н. NaOH. В присутствии этой добавки емкость элемента увеличивается в 2—2,5 раза вследствие осаждения $ZnSiO_3$ и выделения свободной щелочи. Предыдущее сообщение см. Дэнки сикэнксё ихо, 1953, **17**, 444. Р. Б.

77729. Полярография. Ходковский (Polarografia. Chodkowski Jerzy), Wszechświat, 1956, № 4, 78—82 (польск.)

Краткий обзор. М. П.

77730. Посещение Англии и конференция по полярографии в Варшаве. Гейровский (Zájezd do Anglie a polarografická konference ve Varšave. Heyrovský Jaroslav), Vest. ČSAV, 1956, **65**, № 3-4, 254—257 (чеш.)

77731. Современное состояние полярографии в Японии. Синагава, Мацуо (わが國におけるポーラログラフィーの近況.品川睦明,松尾博), 化學の領域, Кагаку-но рёики, J. Japan Chem., 1956, **10**, № 3, 22—30 (япон.)

Обзор. Библ. 403 назв. М. П.

77732. Развитие полярографии. Никки (ポーラログラフィーの發展 仁木榮次), 化學の領域, Кагаку-но рёики, J. Japan Chem., 1956, **10**, № 3, 31—41 (япон.)

Обзор. Библ. 32 назв. М. П.

77733. Конференция по полярографии. [ноябрь 1955 г., Хиросима]. I. **Танака** (ポーラログラフ討論會雜感. 田中信行), 化學の領域, Кагаку-но рёики, J. Japan. Chem., 1956, **10**, № 3, 42—43 (япон.)

77734. Полярография облегчает исследования. Лам (Polarography made easy. Lamb B., Mrs.), Chem. Prod., 1956, **19**, № 7, 278—282 (англ.)

77735. Таблица потенциалов полуволн неорганических деполяризаторов. Влчек (Tabulka pulvlnových potenciálu anorganickych depolarisátoru. Vlček Antonín A.), Chem. listy, 1956, **50**, № 3, 400—481 (чеш.)

Приведены значения $E_{1/2}$ неорганич. деполяризаторов для р-ров, содержащих различные индифферентные электролиты. Учтена также обратимость электродного процесса. Установленные переходы между степенями окисления, обратимость и род электродного процесса сведены в наглядную таблицу. Библ. 328 назв. P. Zuman

77736. Поправка на сферическую диффузию в случае полярографических кинетических токов. Коутецкий, Чижек (Korekce na sférickou, difusi u polarografických kinetických proudů. Koutecký Jaroslav, Čížek Jiří), Chem. listy, 1956, **50**, № 2, 196—202 (чеш.); Сб. чехосл. хим. работ, 1956, **4**, № 4, 836—843 (нем.; рез. русс.)

В связи с обнаруженной ранее (Hanuš V., Sborn I. mezinár. polarograf. sjezdu. Přírodovědecké vydavatelství, Praha 1951, **I**, 804), зависимостью высоты волн полярографич. кинетич. токов от скорости вытекания Hg вычислена поправка на сферич. диффузию для медленного электродного процесса. После преобразования можно применить решение также для хим. р-ции, предшествующей электродному процессу. Из выведенных ур-ний вытекает, что соотношения i/i_∞ или i/i_d зависят не только от периода капания, но также и от скорости вытекания Hg. Наибольших значений ($\sim 5\%$) поправки достигают при соотношении i/i_∞ или i/i_d, равном 0,6. С увеличением скорости вытекания величина отношения $\overline{i}/\overline{i}_\infty$ возрастает. Указанные поправки необходимо применять также при определении значений pK' из полярографич. измерений и значений $E_{1/2}$ при медленных электродных процессах. P. Zuman

77737. Поправка на сферическую диффузию в случае каталитических полярографических токов. Коутецкий, Чижек (Korekce na sférickou difusi u kata-

lytických polarografických proudů. Koutecký J., Čížek J.), Chem. listy, 1956, **50**, № 3, 393—395 (чеш.); Сб. чехосл. хим. работ, 1956, **21**, № 4, 1063—1066(нем.; рез. русс.)

Аналогично предыдущей работе (см. пред. реф.) вычислена поправка на сферич. диффузию для случая, когда деполяризатор регенерируется из продукта электродной р-ции путем мономолекулярной р-ции. Значения констант скорости, вычисленные без учета этой поправки, оказываются заниженными. P. Zuman

77738. К термодинамическому истолкованию полярографических потенциалов полуволны простых ионов металлов. Турьян Я. И., Ж. физ. химии, 1956, **30**, № 3, 709—713

Проанализированы существующие ур-ния для вычисления $E_{1/2}$ простых ионов металлов, растворяющихся в Hg. По мнению автора, наиболее правильным и удобным для расчетов является ур-ние зависимости $E_{1/2}$ от нормального потенциала металла, выведенное Лингейном, если в этом ур-нии произвести замену, приводящую к получению одинаковых размерностей констант ур-ния Ильковича для ионов металлов в р-ре (k_s) и атомов маталла в амальгаме (k_a) (Кольтгоф И. М., Лингейн Дж. Дж., Полярография. Госхимиздат, 1947). Подстановка в полученное ур-ние двух различных по точности выражений для k_a и k_s приводит к двум ур-ниям для $E_{1/2}$, в одном из которых $E_{1/2}$ ($E'_{1/2}$) зависит, а в другом $E_{1/2}$ ($E''_{1/2}$) не зависит от скорости вытекания Hg из капилляра (m) и периода капания (t). Рассчитаны значения $E'_{1/2}$ и $E''_{1/2}$ для р-ций восстановления Tl^{+}, Cd^{2+} и Zn^{2+} на фоне 0,01 M NH_4NO_3 и 0,01 M $LiNO_3$ в водн. р-рах для капилляров с постоянными m от 0,52 до 2,83 *мг/сек* и t от 2,5 до 4,3 сек. Из сравнения вычисленных значений $E'_{1/2}$ и $E''_{1/2}$ с эксперим. значениями потенциалов полуволн ($E^0_{1/2}$) сделан вывод о несколько более хорошем совпадении $E^0_{1/2}$ с $E'_{1/2}$, чем с $E''_{1/2}$. Однако различие даже между $E^0_{1/2}$ и $E''_{1/2}$ так мало (± 5 *мв*), что для практич. полярографии целесообразно использовать более простое ур-ние (для $E''_{1/2}$). Г. Ф.

77739. Изменение потенциала полуволны восстановления кислорода под влиянием поверхностноактивных веществ. Сообщение I. Действие диметиланилина. Сильвестрони (Variazioni del π $^1/_2$ di riduzione dell'ossigeno ad opera di sostanze superficialmente attive. Nota I-Azione della dimetilanilina. Silvestroni Paolo), Ricerca scient., 1956, **26**, № 1, 166—172 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

$E_{1/2}$ восстановления O_2 на Hg-электроде из буферного р-ра с pH 8,7 при увеличении содержания изопропилового спирта от 4 до 58,3% сдвигается в отрицательную сторону. Добавки диметиланилина (**I**) также вызывают сдвиг $E_{1/2}$ этого процесса в отрицательную сторону в р-рах с pH 1,98—10,70, причем этот сдвиг возрастает с увеличением конц-ии **I**. Показано, что сдвиг $E_{1/2}$ вызывается адсорбцией молекул **I** на электроде и связан с изменением заряда поверхности Hg и возможным межмолекулярным взаимодействием между адсорбированными частицами **I** и молекулами деполяризатора. А. Ф.

77740. Деполяризация ртутного капельного электрода суспензиями нерастворимых веществ. I. Общие наблюдения. Мицка (Depolarisation der Quecksilbertropfelektrode durch Suspensionen unlöslicher Stoffe. I. Allgemeine Beobachtungen. Micka K.), Сб. чехосл. хим. работ., 1956, **21**, № 3, 647—651 (нем.; рез. русс.)

См. РЖХим, 1956, 35520.

77741. Вытеснение кислорода насыщенными углеводородами при полярографировании. Комлев (Видалення кисню при полярографуванні насиченими вуглеводнями. Комлев О. И.), Наук. зап. Львівськ. ун-ту, 1955, **34**, 141—142 (укр.)

Тридцатиминутного пропускания CH_4 со скоростью 1—2 пузырька в сек. достаточно для полного вытеснения O_2 из исследуемых р-ров. Применялся природный газ, предварительно очищенный пропусканием через р-ры пирогаллола и конц. H_2SO_4. С. Ж.

77742. Об изучении органических перекисей при помощи полярографии. Бернар (Contribution à l'étude des peroxydes organiques par polarographie. Bernard M.-L.-J.), Ann. chimie, 1955, **10**, mars — avr., 315—352 (франц.)

Более подробное изложение опубликованной ранее работы (РЖХим, 1955, 5506). Л. Я.

77743. Электролитическое восстановление нитробензола до гидразобензола. II. Полярографическое исследование механизма образования гидразобензола. Сэкинэ (ニトロベンゼンよりヒドラゾベンゼンへの電解還元に關する研究. 第2報. ポーラログラフによるヒドラゾベンゼン生成機構の解析. 關根太郎), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1955, **76**, № 6, 694—697 (япон.)

При полярографич. исследовании электролитич. восстановления нитробензола в гидразобензол в щел. среде установлено, что процесс восстановления нитробензол → азоксибензол → азобензол является первичной электрохим. р-цией; процесс восстановления азобензола до гидразобензола на Zn-катоде является вторичной электрохим. р-цией. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 18885.

Chem. Abstrs, 1956, № 5, 3118. T. Katsurai

77744. Полярографическое и кулонометрическое исследование п-диметиламиноазобензола. Лайтинен, Нейп (Polarographic and coulometric study of *p*-dimethylaminoazobenzene. Laitinen H. A., Kneip T. J.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 4, 736—740 (англ.)

В водно-этаноловых буферных р-рах с pH 1,5—7 *n*-диметиламиноазобензол (**I**) дает 2 волны. Первая волна искажается максимумом. При pH $<$ 5 вторая волна вчетверо выше первой. Добавки желатины при конц-ии больше 0,01% подавляют вторую волну, неполностью подавляя максимум. При повышении pH первая волна снижается постепенно при pH 1—5, более быстро при pH 6—8 и более медленно при pH $>$ 8. При pH 13,5 первая волна вдвое ниже, чем в кислых р-рах. Вторая волна быстро снижается при pH 6—8 и исчезает при pH $>$ 9,5. С ростом pH $E_{1/2}$ первой волны становится более отрицательным на 0,108 *в* на единицу pH при pH $<$ 6 и на 0,051 *в* на единицу pH при pH $>$ 7. $E_{1/2}$ второй волны не зависит от pH. Характер зависимости $i_{(пр.)}$ от высоты столба Hg и от т-ры указывает на диффузионную природу первой волны и кинетическую — второй. $i_{(пр.)}$ первой волны при pH 1,9—13,5 пропорционален конц-ии **I** в интервале 10^{-4}—10^{3} M. Выполнены кулонометрич. измерения на большом Hg-катоде при постоянном E, соответствующем $i_{(пр.)}$ первой волны. Полярограмма после электролиза при pH 13,5 содержит анодно-катодную волну; анодный ток, даже в р-ре, свободном от O_2, уменьшается со временем. Согласно кулонометрич. измерениям $n = 4$ при pH 1,9—9,5 и $n = 2$ при pH 13,5. Первая волна в кислых р-рах соответствует восстановлению **I** в амины; вторая волна рассматривается как каталитическая волна H^{+}. В щел. р-ре **I** восстанавливается в гидразосоединение, которое образует почти обратимую окислительно-восстановительную систему с **I**, однако медленно диспропорционирует на **I** и амины. С. Ж.

77745. Полярографическое поведение бензилиденанилина. Холлек, Кастенинг (Polarographisches Verhalten von Benzylidenanilin. Holleck L.,

XUM

Kasteni ng B.), Z. Elektrochem., 1956, **60**, № **2**, 127—130 (нем.)

При pH < 6 гидролиз бензилиденанилина (**I**) протекает настолько быстро, что уже при первом измерении получается полярограмма бензальдегида (**II**). При pH > 6, наряду с возрастающей во времени волной **II**, появляются одна или две волны **I**. Первая волна по мере гидролиза **I** снижается и исчезает. Экстраполяцией на $t = 0$ получены полярограммы р-ров негидролизованного **I**. До pH 11 **I** дает две волны равной высоты. $E_{1/2}$ второй волны равен —1,30 *в* (насыщ. к. э.) и не зависит от pH до pH 12. $E_{1/2}$ первой волны равен—0.350 *в* при pH 7 и смещается на 75 *мв* в отрицательную сторону при возрастании pH на единицу. При pH 12 остается одна волна; при дальнейшем возрастании pH ее $E_{1/2}$ смещается в отрицательную сторону с той же скоростью, что и $E_{1/2}$ первой волны. Первая волна, судя по величине ее наклона, соответствует одноэлектронному обратимому процессу, вторая волна — необратимому процессу. Предполагается, что первая волна отвечает р-ции $C_6H_5CH = N - C_6H_5 + e + H^+ \rightarrow C_6H_5—\dot{C}H—NH—C_6H_5 \rightleftarrows C_6H_5—CH_2—\dot{N}—C_6H_5$, приводящей к образованию радикала. Вторая волна соответствует р-ции $C_6H_5—\dot{C}H — NH — C_6H_5 + e \rightarrow C_6H_5—\bar{C}H— NH—C_6H_5$ или $C_6H_5CH_2—\dot{N}—C_6H_5 + e \rightarrow C_6H_5— CH_2—\bar{N} —C_6H_5$ с образованием аниона, который после присоединения иона H^+ дает $C_6H_5—CH_2—NH—C_6H_5$. См. также РЖХим, 1954, 30371. С. Ж.

77746. Полярография производных мочевины и тиомочевины. VII. Некоторые замещенные производные мочевины, тиомочевины и изотиомочевины. Федоронько, Маноушек, Зуман. VIII. Анодная деполяризация в растворах некоторых 2-меркаптохиназолонов-(4). Парканий, Выстрчил (Polarografie derivátů močoviny a thiomočoviny. VII. Některé substituované deriváty močoviny, thiomočoviny isothiomočoviny. Fedoroňko Michal, Manoušek Osvald, Zuman Petr VIII. Anodická depolarisace v roztocích některých 2-merkaptochinazolonů-(4) Párkányi Cyril, Vystrčil Alois), Chem. listy, 1955, **49**, № 10, 1494—1498; 1956, **50**, № 1, 62—68 (чеш.); Сб. чехосл. хим. работ, 1956, **21**, № 3, 672—677 (нем. рез. русс.); 689—696 (русск., рез. нем.)

VII. Изучено полярографич. поведение производных тиомочевины (**I**), изотиомочевины (**II**) и мочевины: $(NH_2)_2CS$, $(C_2H_5NH)_2CS$, $[(CH_3)_2N]_2CS$, $(CH_2NH)_2CS$, $C_6H_5NHCSNH_2$, $(C_6H_5NH)_2CS$, $(ClC_6H_4NH)_2CS$, $NH_2CSNHNH_2$, $NH_2CONHNH_2 \cdot HCl$, $NH_2C(=NH) \cdot S\text{-}CH_3 \cdot \frac{1}{2} H_2SO_4$, $NH_2C(=NH) \cdot S \cdot CH_2C_6H_5 \cdot HCl$, $NH_2C(=NH) \cdot S \cdot CH_2C_{10}H_7 \cdot HCl$, $NH_2 CO \cdot NHC(=NH) \cdot NH_2 \cdot \frac{1}{2} H_2SO_4 \cdot H_2O$, $NH_2CO \cdot NH \cdot NH_2 \cdot HCl$, $(C_6H_5NHNH)_2CO$, $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot N = NC_6H_5$ в р-рах 0,1 н. $HClO_4$, 1 н. NaOH, в ацетатном (pH 4,7) боратном (pH 9,3) буферных р-рах. Для производных **I** характерна анодная волна в кислой среде, обусловленная образованием растворимого комплекса ее ионизированных форм с Hg. В щел. среде образуются соответствующие нерастворимые комплексы. У производных, содержащих гидразиновую группу, наблюдалась окислительная анодная волна. Производные **II** неактивны в кислой среде, в щел. среде они разлагаются с образованием меркаптанов, а при промежуточных значениях pH образуют соединения с Hg. Приведены значения $E_{1/2}$ ряда производных. Обсуждено влияние числа и природы заместителей у атома N, а также стадий ионизации на характер полярографич. кривых и значения $E_{1/2}$.

VIII. Изучено полярографич. поведение 2-меркаптохиназолона-(4), 2-меркапто-3-фенилхиназолона-(4) и 2-меркапто-3-бензилхиназолона-(4) в водн. буферных р-рах и в водн. и спирт. р-рах едких щелочей. Показано, что у изучаемых в-в имеет место анодная деполяризация, вызванная, как и в случае других меркаптанов, образованием солей с Hg. Деполяризация усложнена адсорбционными явлениями. В р-рах S-замещенных производных 2-метилмеркапто-3-фенилхиназолона-(4) и 2-бензилмеркапто-3-фенилхиназолона-(4) деполяризации не наблюдалось. Определены $E_{1/2}$ изучаемых в-в в зависимости от состава р-ра и от pH. Определены также величины площади, занимаемой одной молекулой адсорбированного в-ва на поверхности электрода. Сообщение VI см. РЖХим, 1956, 68018. L. Matoušek

77747. Полярографическое поведение замещенных нитрокарбаминовых кислот в водной среде I. Нитромочевина. II. Нитрогуанидин. Намба, Судзуки (Polarographic behavior of nitroammonocarbonic acids in aqueousmedia. I. Nitrourea. II. Nitroguanidine. Namba Keiho, Suzuki Kyoichi), Bull. Chem. Soc. Japan, 1955, **28**, № 9, 620—625 (англ.)

I. Изучено полярографич. восстановление нитромочевины **I** в буферных р-рах. При pH 1—7 наблюдается одна (первая) волна, для которой $E_{1/2}$ и I_d зависят от pH. При pH 1—3 I_d очень мало зависит от pH и в интервале конц-ий **I** (c) 10^{-3}—10^{-4} *M* пропорционален c. При pH 7—8,5 наблюдается вторая, а при pH 7,7—9— третья волна; $E_{1/2}$ этих волн почти не зависят от pH. Для первой волны I_d пропорционален $\sqrt{h}$ (h—высота столба Hg) для третьей — I_d не зависит от h, что указывает на ее кинетич. природу. Температурный коэфф, первой волны при pH 2,2 равен ~1,30% на 1°. Из ур-ния Ильковича рассчитано, что в р-ции участвуют 5 электронов.

II. Исследовалось полярографич. восстановление нитрогуанидина в различных буферных р-рах при pH 0—12. В зависимости от pH и природы буферного р-ра получены одиночные или двойные волны. Приведены кривые зависимости $E_{1/2}$ и I_d найденных волн от pH и состава р-ра. Характер зависимости I_d от h и величины температурных коэфф. указывают на диффузионную природу волн. Из ур-ния Ильковича найдено, что при pH 1,65 и 5,63 в р-ции участвуют 3, а при pH 10,7—5 электронов. Г. Ф.

77748. Полярография гетероциклических соединений с восстанавливающимися заместителями. Тируфле, Фурнари, Шане (Polarographie des composés hétérocycliques à fonction latérale réductible. Tirouflet Jean, Fournari Pierre, Chané Jean-Paul), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 14, 1799—1801 (франц.)

Полярографич. поведение 2-нитро-(**I**), 3-нитро-(**II**), 2-формилтиофена (**III**), оксима **III** (**IV**), ацетотиенона (**V**), оксима **V** (**VI**), в 10%-ных спирт. буферных р-рах (pH 1—13) подобно поведению соответствующих производных бензола. В кислой среде **I** и **II** образуют две волны, в щел.— одну (у **I** раздваивается при pH 0). 2-иодтиофен (**VII**) отличается по поведению от иодбензола (**VIII**); $E_{1/2}$ для **VII** практически не зависит от pH и значительно меньше, чем для **VIII**. 2-(**IX**), 3-(**X**) и 4-формилпиридин (**XI**) и оксимы **IX**—**XI** резко отличаются по полярографич. поведению от бензальдегида, образуя в кислой среде кинетич. волны. Для **IX**—**XI** полярографич. процесс заключается в гидратации альдегидной функции. Л. Я.

77749. Исследования химического действия электрических разрядов. XXXVIII. Калориметрические, электрические и осциллографические измерения при получении озона в тихом разряде в кислороде при разных температурах и давлениях и при частотах тока от 11 до 1380 ***гц***

XXXIX. Общие результаты, полученные при изучении образования озона в тихом разряде. Рикка, Брине (Recherches sur l'action chimique des décharges électriques. XXXVIII. Mesures calorimétriques, électriques et oscillographiques sur la production de l'ozone par effluvation de l'oxygène, à différentes températures et pressions et à des fréquences du courant allant de 11 à 1380 cycles/seconde. XXXIX. Résultats généraux obtenus sur la production de l'ozone au moyen de l'effluve. Ricca M., Briner E.), Helv. chim. acta, 1955, **38**, № 1, 329—339, 340—348 (франц.)

XXXVIII. Изменение использованной ранее аппаратуры позволило расширить пределы изучаемых частот в сторону малых частот и применять охлаждения до —183°. Энергетич. выход O_3 определялся калориметрически. Калориметрич. жидкостью при низких т-рах служил жидкий кислород, при более высоких т-рах — толуол. Показано, что применение частот ниже 50 *гц* не дает никаких преимуществ и осциллограммы тока не обнаруживают при этом существенных отличий от полученных при более высоких частотах. Опыты при пониженной т-ре (—20, —75° и —183°), повышенной частоте и пониженном давлении дали повышенные энергетич. выходы: наибольший выход ~300 *г* O_3/*квт-ч* получен при частоте 1380 *гц*, силе тока 6 *ма*, т-ре — 183° и давл. 210—250 *мм* рт. ст. *XXXIX*. Завершающее сообщение с подведением итогов исследования условий образования O_3 в электрич. разряде. На основании осциллографич. данных уточнен вывод о том, что тихий разряд более пригоден для производства O_3, чем искровой или дуговой разряды. Вследствие сложности электрич. режима тихого разряда предпочтительно пользоваться калориметрич. методами определения энергетич. выхода. Увеличению выхода более всего благоприятствует повышение частоты при сильно пониженной т-ре и при уменьшенном давлении. Вычисления показывают, что при максим. достигнутом выходе (~300 *г* O_3/*квт-ч*), около 30% затраченной энергии используется для образования O_3. Часть XXXVII см. РЖХим, 1954, 12534. В. А.

77750. **О зависимости катодного распыления вольфрама от температуры. Зырина Л. В., Ягудаев М. Д.,** Тр. Среднеаз. ун-та, 1955, вып. 65, 33—37

W-нить диам 17 μ и длиной 10 *см* подвергалась бомбардировке ионами Li^+ и Rb^+ с энергией 2000 эв. Пучок ионов подвергался электростатич. фокусировке в полоску длиной 5 *см* и шириной < 1 *мм*. Измерения проводились при вакууме ~ 10^{-6} *мм* рт. ст. Кол-во распыленного в-ва определялось по изменению веса нити до и после бомбардировки ионами (время облучения ~ 6 час.) с помощью специально сконструированных кварцевых весов. Найдено, что коэфф. катодного распыления W при увеличении т-ры от 800 до 1700° K возрастает в 3 раза. Л. Ж.

77751. **Появление остаточной э. д. с. в тонких пленках аквадага, активированных $ZnCl_2$. Методика получения пленок, обладающих э. д. с., и их исследование. Родкевич С. Д., Тарновский Н. Н.,** Сб. статей Ленингр. ин-та точной механ. и оптики, 1955, вып. 18, 169—173

Исследовано влияние ряда факторов (напряжения формирования, т-ры и характера обработки поверхности подложки) на величину остаточной э. д. с. пленок, полученных при высушивании слоя аквадага с примесью водн. р-ра $ZnCl_2$ на стеклянной подложке. Отмечено, что наибольшие э. д. с. (3—6 *в*) дают высокоомные пленки, нанесенные на стекло, матированное в направлении прохождения тока формирования. Э. д. с. пленки во всех случаях крайне неустойчива и уменьшается во времени. М. П.

77752 Д. **Введение в полярографию. II. Перович** (Introducere în polarografie. II. Perovici Constantin. Bucureşti. Ed. tehn., 1956, 214 pp., il.) (рум.)

См. также: Коррозия 80212, 80214, 80216. Полярография 77589, 78042, 78404—78406, 78454, 78460, 78540, 78542, 78545, 78586, 79880; 22801Бх, 23709Бх. Хим. источники тока 78741. Электропроводность 77680, 77681, 77690. Др. вопр. 77494, 78638, 78779, 80272

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ. АДСОРБЦИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ. ИОННЫЙ ОБМЕН

77753. **Прямые измерения молекулярного притяжения между твердыми телами в вакууме. Дерягин Б. В., Абрикосова И. И.,** Докл. АН СССР, 1956, **108**, № 2, 214—217

Измерение молекулярного притяжения *F* между двумя твердыми телами (пластинкой и сферич. линзой) в воздухе в функции ширины зазора между ними *H* по описанному ранее (РЖХим, 1955, 25926; 1956, 6521) методу затрудняется вязкостью воздуха в зазоре. Для облегчения измерений и повышения их точности сконструирован прибор, позволяющий производить измерения при давлении воздуха 0,1—3 *мм* рт. ст., благодаря чему постоянная времени прибора доводится до долей секунды при сохранении затухания, необходимого для предотвращения автоколебаний. Рузультаты нескольких серий измерений, проведенных в течение длительного времени на разных образцах кварцевого стекла, удовлетворительно воспроизводимы. По измеренным значениям *F*(*H*) вычислена энергия притяжения плоскопараллельных плоскостей *u*(*H*). Значения *E* и *u* удовлетворительно согласуются с рассчитанными по теории Е. М. Лифшица (РЖХим, 1955, 18112; 1956, 24875), отражающей электромагнитную природу молекулярных сил. Значительно большие значения, полученные для сил молекулярного притяжения Овербеком и Спарнеем (РЖХим, 1956, 6520) связаны, по мнению авторов, с электризацией объектов. И. С.

77754. **Электронно-микроскопическое исследование поверхностной структуры водонепроницаемой бумаги, покрытой латексом. Вакано, Миура, Такэути** (ラテックス加工防濕紙の表面構造について. 若野精二, 三浦重義, 竹内莠雄), 電子顯微鏡, Дэнси кэмбикё, Electron Microscopy, 1956, **4**, № 3, 42—45 (япон.; рез. англ.)

Приводятся электронномикроскопич. снимки алюминиевых реплик поверхности бумаги, покрытой синтетич. латексом из сополимеров винилиденхлорида с различными другими компонентами. При многослойном покрытии наблюдается появление волнообразной структуры поверхности, образующейся вследствие гидрофобности нижележащих слоев покрытия. В. А.

77755. **Исследование свойств поверхностного слоя жидкости методом плавающей капли. Товбин М. В.,** Укр. хим. ж., 1956, **22**, № 3, 309—312

Показано, что предельный радиус r_m сферич. частицы, способной еще удержаться на поверхности раздела жидкость — воздух за счет флотационной силы, определяется выражением $r_m^2 = -3\sigma\cos\tau/(2d-d_0)g$ (1), где σ — поверхностное натяжение на поверхности раздела жидкость — воздух, τ — краевой угол, *g* — ускорение силы жидкости, *d* и d_0 — плотности частицы и жидкости. Разработан метод измерения величины максим. капельки ртути, плавающей на поверхности воды, и по ур-нию (1) рассчитан соответствующий краевой угол. При 18, 25, 35, 45° τ равен соответственно 132°50′, 129°5′, 123°40′, 121°20′. По ур-ниям теории капиллярности рассчитаны значения σ на поверхностях раздела влажная ртуть — воздух (395,7 *дн/см*) и ртуть — вода (342,5 *дн/см*). Метод может быть применен для исследования свойств поверхностного слоя водн. р-ров

XUM

и для определения σ на поверхности раздела твердое тело — газ. И. С.

77756. Адсорбция в водных фазах и ван-дер-ваальсовы силы. Дервишан (Adsorption in wäßrigen Phasen und van der Waalsche Kräfte. Dervichian D. G.), Kolloid-Z., 1956, **146,** № 1-3, 96—107 (нем.)

Измерением концентрационной зависимости поверхностного натяжения (σ) водн. р-ров жирных к-т $C_6 — C_{11}$ (pH с помощью HCl доводили до 2) и кинетики изменения σ при данной конц-ии (c) к-ты изучены свойства адсорбционных слоев на поверхности раздела воздух — р-р. В начале каждого опыта поверхность р-ра очищалась напылением и сдуванием талька. Для к-ты C_{11} показано, что с ростом c поверхностный избыток к-ты Γ увеличивается вначале медленно и пропорционально c (адсорбционная пленка напоминает идеальный газ). Начиная с $\Gamma = 0{,}25 \cdot 10^{-10}$ *моль/см*^{2}, когда площадь, приходящаяся на 1 молекулу к-ты $S \approx 650$ А^2, Γ растет гораздо быстрее (между молекулами в адсорбционном слое начинают действовать ван-дер-ваальсовы силы, облегчающие адсорбцию) вплоть до $\Gamma = 3{,}5 \cdot 10^{-10}$ *моль/см*^{2}, где $S = 47$ А^2 и молекулы к-ты уже соприкасаются друг с другом. Затем скорость изменения Γ с c вновь снижается. Аналогичные результаты получены и для остальных к-т $C_{10} — C_6$, несмотря на то, что измерения проводились различными методами, разными авторами и растворимость к-ты C_{11} в 1000 раз меньше, чем C_6. На основании теоретич. обработки результатов автор приходит к выводу, что при адсорбции в поверхностном слое и десорбции из него молекулы растворенного в-ва должны преодолевать некоторый активационный барьер, зависящий от Γ и, следовательно, от различной степени проявления ван-дер-ваальсовых сил между молекулами в адсорбционном слое. З. В.

77757. Поверхностная сжимаемость и молекулярная упаковка монослоев высокополимерных веществ. Шуллер (Oberflächenkompressibilität und Molekülpackung gespreiteter hochpolymerer Substanzen. Schuller Helmut), Z. Electrochem., 1956, **60,** № 2, 147—148 (нем.)

На кривой зависимости сжимаемости $\varkappa$ от площади F приходящейся на мономерный остаток для монослоев высокополимеров на поверхности воды и водн. р-ров имеются два перегиба A и B, указывающие на фазовые переходы 2-го рода. При $F > F_b$ монослой ведет себя как идеальный двумерный газ и $\varkappa = (1/RT)F$. Между перегибами A и B $\varkappa$ линейно растет с F, но быстрее, чем в растянутом монослое. Точка A соответствует минимуму $\varkappa$. F_a совпадает с собственной площадью мономерного остатка. Автор считает, что F_a соответствует максимально плотной упаковке всех гидрофильных групп на поверхности воды. При увеличении F от F_a до F_b молекулярный клубок становится более рыхлым и освобождается часть поверхности. Дальнейшее расширение монослоя при $F > F_b$ происходит уже без изменения формы макромолекулы, за счет увеличения расстояний между плавающими на поверхности воды клубками. Отношение $F_b : F_a$ может служить мерой плотности молекулярной упаковки: чем оно меньше, тем туже свернута цепь высокополимера. Приведены величины $F_b : F_a$ для ряда полимеров и показано, что плотность молекулярного клубка растет с увеличением длины цепи и увеличивается при наличии в ней разветвлений. И. С.

77758. Гидрофобные монослои на платине, слюде и кварце. О'Коннор, Сандерс (Hydrophobic monolayers on platinum, mica, and silica. O'Connor D. J., Sanders J. V.), J. Colloid Sci., 1956, **11,** № 2, 158—166 (англ.)

Исследованы смачивающие свойства р-ров цетилсульфата Na (**I**), лаурата K (**II**), бромидов цетил- (**III**) и додецилтриметиламмония (**IV**) в широком интервале конц-ий ($c \sim 10^{-9}$—1 *м*) на поверхности платины, слюды и кварца при разных временах нахождения образцов в р-рах (1—60 мин.) Установлено, что при очень низких c все исследованные поверхности смачиваются р-рами, оставляя на них видимые сплошные пленки жидкости. С увеличением c и времени погружения (τ) постепенно возникает несмачивание, прежде всего нижней поверхности образцов, пока при некотором определенном значении c, названном авторами первой крит. конц-ией (c_1), образцы целиком становятся гидрофобными и извлекаются из р-ра сухими. Дальнейшее увеличение c приводит к тому, что образцы вновь начинают полностью смачиваться при $c = c_2$-второй крит. конц-ии. Влияние τ на смачивание сказывается более сильно при c_1, чем при c_1, так что в первом случае равновесие достигается за 10 мин., во втором — за 5 мин. Все поверхности, гидрофобизированные в р-рах **III** и **IV**, а платина — также в р-рах **I** и **II**, при смачивании чистой водой сохраняют свою гидрофобность, в остальных случаях вода устраняет ее. Полученные результаты объясняются авторами тем, что, начиная с c_1, твердые поверхности гидрофобизируются сплошными ориентированными монослоями, образующимися в результате обратимой (**I—IV** на платине) или активированной (**III—IV** на кварце) адсорбции. При c_2 р-ры с резко сниженным поверхностным натяжением (~ 30 *эрг/см*^{2}) вызывают образование второго адсорбционного слоя с обратной ориентацией, что приводит к повторному смачиванию поверхности. А. Т.

77759. Исследование мономолекулярных пленок. V. Изучение поверхностной пленки пальмитиновой кислоты путем измерения интенсивности эллиптически поляризованного света. Токштейн А., Дворжак Ю., Сб. чехосл. хим. работ, 1956, **21,** № 2, 304—311 См. РЖХим, 1956, 22125.

77760. Экспериментальное исследование толщины полимолекулярных слоев водных растворов электролитов на стекле и кварце на границе с воздухом. Кусаков М. М., Меканицкая Л. И., Докл. АН СССР, 1956, **107,** № 4, 555—557

Для исследования толщины h слоев водн. р-ров электролитов (KCl, $BaCl_2$, $AlCl_3$), образующихся на внутренней стенке стеклянного или кварцевого капилляра позади отступающего мениска, измерено электрич. сопротивление тонкого слоя жидкости между пузырьком воздуха и поверхностью капилляра, заполненного р-ром. По характеру зависимости h от т-ры t и конц-ии электролита c установлено, что эти слои являются практически равновесными. Величина h быстро убывает с возрастанием t и c; зависимость расклинивающего давления от h подобна аналогичной зависимости, наблюдающейся на плоской поверхности. Результаты измерений с пластовыми водами разной степени минерализации позволили авторам сделать ряд заключений об условиях, при которых становится возможным образование на стенках пор газоносных нефтяных коллекторов равновесных пленок воды. А.Т.

77761. Адсорбция азота на чистом хлориде натрия. Мак-Айвер, Эмметт (Adsorption of nitrogen on pure sodium chloride. MacIver Donald S., Emmett Paul H.), J. Phys. Chem., 1956, **60,** № 6, 824—825 (англ.)

Изучена адсорбция азота при —195° на весьма чистом препарате NaCl, полученном электростатич. осаждением аэрозоля. В системе $NaCl—N_2$ график изотермы адсорбции в координатах БЭТ представляет собой прямую лишь в области $p/p_0 = 0{,}01—0{,}10$ (образованию монослоя соответствует $p/p_0 = 0{,}05$). При больших относительных давлениях N_2 график БЭТ искривлен, по-видимому, из-за ступенчатости изотермы на некоторых гладких кристаллич. поверхностях. Расчет уд. поверхности препарата по линейной части графика БЭТ дает правильное значение 41,7 *м*^{2}/*г*. И. С.

77762. Адсорбция газов на неоднородных поверхностях. Хеплер (Gas adsorption on heterogeneous surfaces. Hepler Loren G.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 11, 2110—2111 (англ.)

Исследован вопрос о пределах интегрирования обобщенного ур-ния изотермы адсорбции Лангмюра для случая адсорбции газа на неоднородной поверхности $\theta = \int N_\varepsilon d\varepsilon/[1 + (a/p)\exp(-\varepsilon/kT)]$, где θ — суммарная степень покрытия поверхности адсорбента, ε — теплота адсорбции и N_ε — функция распределения ε по адсорбционным центрам. Показано, что интегрирование в пределах от $-\infty$ до $+\infty$, применявшееся рядом авторов и эквивалентное учету неадсорбирующих центров поверхности, приводит к результатам, лишь немного отличающимся от результатов интегрирования в пределах от 0 до $+\infty$. Поправочный член (отвечающий области от $-\infty$ до 0), вычисленный с помощью эксперим. данных Франкенбурга по адсорбции H_2 на W (Frankenburg W. G., J. Amer. Chem. Soc., 1944, **66**, 1827) и данных Гомфрей по адсорбции CO на активном угле, не превышает 1% от суммарного значения интеграла; при больших давлениях в случае H_2 на W он возрастает до 6%. Выведено ур-ние, непосредственно связывающее N_ε с изостерич. ε. З. В.

77763. Применение интерполяционной теории при анализе изотерм адсорбции газов. III. Применение к данным, полученным при низких температурах. Хониг (Use of interpolation theory in the analysis of gas adsorption isotherms. III. Application to low-temperatures data. Honig J. M.), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 3, 510—513 (англ.)

Развитая ранее (Части I и II РЖХим, 1955, 48610; 1956, 57685) интерполяционная теория применена к случаям адсорбции He на активном угле (АУ) при 20,38° K (Itterbeeck A. van, Dingenen W. van, Physica, 1938, **5**, 529) и Ne на стекле при 11,79 и 17,47° K (Keesom W. H., Schweers J., Physica, 1941, **8**, 1020). Показано, что в случае He на АУ эксперим. данные согласуются с теоретич. ур-ниями, выведенными из предположения о мономолекулярной адсорбции в соответствии с видоизмененной моделью Ленгмюра (РЖХим, 1955, 48610); в случае Ne на стекле, начиная с $\theta \simeq 0{,}8$, наблюдаются отклонения, что, в согласии с другими данными, указывает на начало полимолекулярной адсорбции. Вычислены нижние пределы ряда величин, представляющих интерес для теории адсорбции газов. Все результаты применения интерполяционной теории согласуются с данными, полученными другими методами. (См. также РЖХим, 1955, 9291, 23385; 1956, 50418). З. В.

77764. Пористость анодных окисных покрытий на алюминии. Сравнение сорбции *н*-бутана и криптона. Косгров (Porosity of anodic oxide coatings on aluminum. Comparison of *n*-butane and krypton sorption Cosgrove Lee A.), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 4, 385—388 (англ.)

Измерены изотермы сорбции Kr (—195,8°, объемным способом) и *н*-C_4H_{10} (0°, кварцевые пружинные весы) на окисных пленках (ОП), полученных анодным оксидированием алюминиевой фольги в сернокислом (СЭ), хромовокислом (ХЭ) и щавелевокислом (ЩЭ) электролитах. По изотермам вычислены уд. поверхности S по БЭТ (площади на молекулу Kr и *н*-C_4H_{10} приняты равными 20,8 и 39 А), объем и диаметр пор ОП. S ОП, полученных в СЭ, больше, чем в случае ХЭ и ЩЭ. Диаметр максимален в случае ХЭ. При постоянных т-ре, напряжении и конц-ии электролита S растет с длительностью электролиза. Для ОП одинаковой толщины S уменьшается с ростом напряжения. Данные для Kr лучше согласуются с данными для *н*-C_4H_{10} и результатами металлографич. и электрономикроскопич. исследований, если для расчетов пользоваться значениями упругости пара над твердым, а не над жидким Kr. З. В.

77765. Электронное взаимодействие между адсорбированными молекулами газов и поверхностями металлов. Зурман (Elektronische Wechselwirkung zwischen adsorbierten Gasmolekeln und Metalloberflachen. Suhrmann Rudolf), Z. Metallkunde, 1955, **46**, № 11, 780—786 (нем.)

Обзор эксперим. работ автора (РЖХим, 1955, 54769; 1956, 18919) по изучению влияния адсорбции O_2, H_2, N_2, CO, N_2O, H_2O и C_6H_6 на тонких сублимированных пленках Ni и Pt на электропроводность и работу выхода последних. Кратко описана методика исследования и дана теоретич. интерпретация результатов. З. В.

77766. Адсорбционная способность твердых тел и ее связь с твердостью и реакционной способностью последних. Хюттиг, Хертль (Le pouvoir adsorbant des matières dures et ses relations avec la dureté et la réactivité. Hüttig G. F., Härtl E.), Chimie et industrie, 1956, **75**, № 5, 503—508 (франц.; рез. англ., исп.)

Приведены изотермы адсорбции NH_3 на порошкообразном (<60 μ) $MoSi_2$ при 30,0, 80,0, 90,0 и 97,4° (методика и результаты по адсорбции NH_3 на KCl, RbCl, NaCl, KJ, $BaCl_2$ и CaF_2 описаны ранее, см. РЖХим, 1956, 68038). Изотермы подчиняются ур-нию Ленгмюра, но вычисленная из него уд. адсорбирующая поверхность $MoSi_2$, уменьшается с ростом т-ры, что авторы объясняют переходом первых порций адсорбированного NH_3 в активированное состояние и изменением адсорбционных свойств соответствующих участков поверхности $MoSi_2$. По изотермам вычислены теплота активированной адсорбции ~ 40 *ккал/моль* и неактивированной ~26 *ккал/моль*. Изложены теоретич. представления (РЖХим, 1955, 39848; 1956, 9505), связывающие теплоту хемосорбции, энергию хим. р-ции соединения газа с твердым телом и энергию (растяжения) кристаллич. решетки. Эта теория объясняет, почему тела типа $MoSi_2$, обладающие повышенной твердостью и хим. стойкостью, проявляют в то же время наибольшие значения энергии хемосорбции. Предварительные опыты по адсорбции NH_3 на WSi_2 привели к аналогичным результатам. З. В.

77767. Тензиметрическое исследование равновесной влажности коллоидных тел. Ласточкин Я. Л., Сб. студ. работ. Моск. технол. ин-т мяс. и молоч. пром-сти, 1956, вып. 4, 51—54

Эксикаторным методом (над водн. р-рами H_2SO_4) при 5, 20, 30 и 45° измерены изотермы сорбции паров H_2O на порошкообразных колл. в-вах (КВ): яичном порошке (меланж), яичном желтке, яичном альбумине (белок), кровяном альбумине, панкреатине, сухом цельном молоке, обезжиренном молоке и гидроторфе. Во всех случаях изотермы имеют S-образный вид с гистерезисом и не пересекают ось $P/P_S = 1$, что указывает на неограниченное набухание исследованных КВ. С повышением т-ры гигроскопичность КВ уменьшается. З. В.

77768. Сорбция полония стеклом. Старик И. Е., Розовская Н. Г., Ж. неорган. химии, 1956, **1**, № 3, 598—605

Измерена сорбция (С) Po на пластинках из стекол: № 23 (**I**), Л-36 (**II**, 80,5% SiO_2), Л-100 (**III**, молибденовое, 22,5% B_2O_3), ЗС-4 (**IV**, свинцовое, 30% PbO, 55% SiO_2) и кварцевого (**V** 99,9% SiO_2) из дистилл. H_2O, 0,1 и 0,01 н. HNO_3, 0,1 и 0,001 н. NaOH. Для всех стекол С минимальна в нейтр. среде и максимальна в 0,01 н. HNO_3. Из стекол **I**—**IV** максим. С наблюдается в нейтр. среде на **II**, в кислой среде — на **V**. С протекает с конечной скоростью, определяемой при pH ~ 7 диффузией PoO^{2+} в поверхностную пленку (ПП) SiO_2, при pH <7 — диффузией PO^{4+} в ПП и далее в стекло, а при pH < 7 — скоростью растворения ПП. Предполагается, что при pH <7 Po^{4+} химически взаимодействует с SiO_2, в нейтр. и

ХИМ

слабощел. средах происходит электростатич. С PoO^{2+} и колл. частиц, а в 0,1 н. NaOH имеет место С PoO_3^{2-} по ненасыщ. валентностям катионов. Обработка **I**, **II** и **IV** к-той и щелочью изменяет С Po на них. Сделан вывод, что различия в характере С при разных pH подтверждают прежние представления о различных состояниях Po в р-рах. З. В.

77769. Поверхностная адсорбция ионов Cs^{137} на кристаллах кварца. Антков, Веше, Сенфтл (Surface adsorption of Cs^{137} ions on quartz crystals. Antkiw Stephen, Waesche Hugh, Senftle F. E.), Amer. Mineralogist, 1956, **41**, № 3-4, 363—365 (англ.)

С помощью авторадиографии адсорбционных слоев Cs^{137} на гранях натуральных и синтетич. кристаллов кварца легко обнаруживаются неправильности кристаллич. структуры. Для этого кристаллы кипятят с HNO_3, промывают бензолом, спиртом и деминерализованной водой и погружают на 20 мин.— 1 час в р-р $Cs^{137}Cl$ с активностью 5 *μ кюри/мл*, после чего снимают авторадиограмму с экспозицией 18—120 час. На гранях натуральных кристаллов выявляется множество точечных и линейных неправильностей структуры, отмечаемых по повышенной адсорбции радиоиндикатора. Линейные штрихи отвечают неправильностям роста кристалла. На синтетич. кристаллах Cs^{137} адсорбируется значительно меньше, причем на видимых глазом линиях роста повышенной адсорбции не наблюдается; отмечаются только точечные скопления радиоиндикатора, отвечающие центрам спиральных извилин, существующих в этих кристаллах, или частицам посторонних включений. В. А.

77770. Адсорбция углеводов и родственных им соединений на глинистых минералах. Линч, Райт, Котнойр (The adsorption of carbohydrates and related compounds on clay minerals. Lynch D. L., Wright L. M., Cotnoir L. J., Jr), Soil Sci. Soc. America Proc., 1956, **20**, № 1, 6—9 (англ.)

Измерены изотермы адсорбции (А) этилцеллюлозы, метилцеллюлозы с вязкостью 15 *спуаз*, декстринов (целлюлозного и крахмального) (**I**), инулина (**II**), гликогена, маисового полисахарида, оксиэтилцеллюлозы (**III**), карбоксиметилцеллюлозы, маисового крахмала и сахарозы из водн. р-ров на кальциевой (Ca-M) и водородной (H-M) формах монтмориллонита и на кальциевом (Ca-K) каолините. А на Ca-M и H-M для большинства в-в одинакова; А **I** и **II** на Ca-M больше, чем на H-M, а А **III** больше на H-M. А всех в-в на Ca-K значительно меньше, чем на Ca-M и H-M. Рентгенографически показано, что мономолекулярная А происходит в межпакетных полостях минералов так, что длинная ось молекул углеводов перпендикулярна С-оси адсорбентов. Измеренные ИК-спектры указывают на возможную роль Н-связей в А, а трудная отмывка адсорбированных в-в р-рами солей, к-т и оснований — на неионообменный механизм А. З. В.

77771. Влияние активирования на адсорбционную активность ряда глин Армении. Асратян Г. С., Тр. Ереванск. зоовет. ин-та, 1955, вып. 19, 37—49

Изучено влияние кислотного (HCl, H_2SO_4) активирования на адсорбционную способность (АС) 5 образцов отбеливающих глин (Г) из месторождений Армении. АС определялась поглощением метиленового голубого, H_2SO_4, KOH и обесцвечиванием 15%-ного р-ра автола «18» в керосине. Показано, что активирование в 2—3 раза повышает отбеливающие свойства Г в отношении нефтепродуктов, причем HCl (к-та) лучше активирует Г, чем H_2SO_4. Г из разных месторождений активируются в различной степени. З. В.

77772. Набухание органофильных монтмориллонитов в жидкостях. Грин-Келли (The swelling of organophilic montmorillonites in liquids. Greene-Kelly R.), J. Colloid Sci., 1956, **11**, № 1, 77—79 (англ.)

Рентгенографически исследовано набухание кристаллич. структуры аминопроизводных (АМ) монтмориллонита (М) (триэтиламмоний-М, пиперидил-М, пиридил-М и 4-этилпиридил-М) в воде, глицерине, пиридине, пиперидине α-пиколине, хинолине, бензоле и метаноле; результаты сравнены с данными по набуханию Na-формы М. Показано, что в воде АМ не набухают, а при набухании в остальных жидкостях расстояние между кристаллич. плоскостями определяется свойствами как аминного катиона, так и молекулами жидкости, проникающими в кристаллиты АМ (методику получения и исследования АМ см. РЖХим, 1955, 54775). З. В.

77773. Теплоты смачивания водой силикагелей различной степени гидратации. Егоров М. М., Красильников К. Г., Сысоев Е. А., Докл. АН СССР, 1956, **108**, № 1, 103—106

Параллельно измерены теплоты смачивания Q (в калориметре с постоянным теплообменом), уд. поверхности S (по БЭТ) и содержание структурной воды x (прокаливанием при 1250° до постоянного веса) трех образцов силикагелей (СГ) с исходными S 695, 400 и 275 $м^2/г$, прокаленных на воздухе в течение 24 час. при различных т-рах до 850°. Показано, что между S СГ и x нет простой поверхности, но чем выше S, тем меньше x на единицу поверхности СГ. Делается вывод, что поверхность изученных СГ неоднородна и состоит по крайней мере из двух различных типов участков — гидратированных и дегидратированных, так что $Q = q_1S_1 + q_2S_2$, где q_1 и q_2 — теплоты смачивания полностью дегидратированной и гидратированной поверхности соответственно, а S_1 и S_2 — доли этих поверхностей. Это соотношение подтверждается и тем, что Q линейно изменяется с x от 110 до 200 *эрг/см²*. Установленная связь между Q, x и S позволяет найти любую из них по 2 остальным; в то же время для вычисления S нельзя пользоваться значениями только Q или x в отдельности. Таким образом, так называемые абсолютные величины Q, рассчитанные на единицу поверхности, имеют лишь относительное значение, применительно лишь к данным исследуемым образцам СГ и к данному методу их подготовки. З. В.

77774. Окисление графитизированной сажи. Смит, Полли (The oxidation of graphitized carbon black. Smith W. R., Polley M. H.), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 5, 689—691 (англ.)

Рентгенографически, электронномикроскопически, измерением степени и скорости обгара при окислении, определением уд. поверхностей S по БЭТ и по электронограммам изучено окисление сажи, полученной термич. разложением углеводородов, и графитизированных саж (ГС), приготовленных прокаливанием сажи в инертной атмосфере при низких т-рах в интервале 1000—2700°. S различных образцов сажи, определенная по БЭТ, совпадает с электронномикроскопич. измерениями, что указывает на отсутствие пористости. С ростом степени графитизации сферич. частицы ГС приобретают форму правильных полиэдров, а изотермы адсорбции Ar — все более четкий ступенчатый вид. При окислении сажи S возрастает в 6 раз без существенного изменения размеров частиц (d), т. е. развивается пористость, а при окислении ГС (прокаленной при 2700°) S растет лишь незначительно и только за счет уменьшения d, причем ступеньки изотермы сглаживаются. Сделан вывод, что окисление сажи протекает избирательно прежде всего на участках наибольшей неоднородности, а окисление ГС идет труднее и неспецифически. Таким образом, установлена связь между физ. характеристиками поверхности сажи (вид изотермы, электронограммы) и ее хим. свойствами (окисляемость). З. В.

77775. Понижение разрывной прочности стали при адсорбции водорода. Петч (The lowering of fracture-stress due to surface adsorption. Petch N. J.), Philos. Mag., 1956, **1**, № 4, 331—337 (англ.)

Исходя из существующих представлений о механизме

разрыва твердого тела, автор выводит ф-лу для понижения прочности стали при адсорбции H_2, удовлетворительно согласующуюся с результатами опытов. Н. Ф.

77776. **Конференция по хроматографии. Рознати** (Convegno di studi su problemi di cromatografia. Milano—15—16 marzo 1955. Rosnati L.), Chimica e industria, 1956, **38**, № 3, 211, 226—228 (итал.)

Обзор докладов на съезде в Милане 15—16 марта 1955 г. В. А.

77777. **Хроматография на бумаге. Смит** (Paper chromatography. Smith Ivor), Soap, Perfum. and Cosmetics, 1956, **29**, № 4, 421—426 (англ.)

Популярная статья. В. А.

77778. **Хроматография. Сатакэ** (クロマトグラフイ. 佐竹一夫), 化學の領域, Кагаку-но рёнки, J. Japan. Chem., 1956, **10**, № 4, 111— 116 (япон.)

77779. **Новая техника хроматографии на бумаге. Потра** (Une nouvelle technique de chromatographie zur papier. Potterat M.), Mitt. Gebiete Lebensmitteluntersuch. und Hyg., 1956, **47**, № 1, 66—71 (франц.; рез. нем., англ.)

Предложено производить радиальную хроматографию на бумажном кружке, вокруг центра которого симметрично расположены 8 треугольных вырезов. На каждый образовавшийся при этом бумажный перешеек наносится разделяемая смесь, а подача проявляющего р-ра производится при помощи фитиля через центр кружка. В каждом секторе образуется своя хроматограмма, что представляет удобство при сравнении нескольких анализируемых образцов. Хроматографич. зоны получаются узкими и резко очерченными, как это показано на примере разделения смеси различных сахаров. В. А.

77780. **Хроматография изомеров ароматического ряда. IV. Зависимость между дипольным моментом и значением R_F в гомологических рядах. Франц, Йокл** (Chromatografie aromatických isomerů. IV. Vztah mezi dipólovym momentem a hodnotou R_F homologických řad. Franc Jaroslav, Jokl Jan), Chem. listy, 1956, **50**, № 3, 373—380 (чеш.)

Изучена связь между хроматографич. поведением членов ароматич. гомологич. рядов и их строением. Для $0{,}16 \leqslant R_F \leqslant 0{,}84$ найдено эмпирич. соотношение $R_F = K_0 + n\Delta K_x + m\Delta K_y + \ldots - 0{,}1\ \mu$, где n и m — число групп x или y в ядре, K_0 — эмпирич. постоянная, ΔK_x и ΔK_y — приращения K_0 для заместителей x и y и μ — величина дипольного момента. Для целого диапазона R_F справедливо соотношение $R_M = C_0 + nC_1 + mC_2 + \ldots + 2{,}3\ \lg[(1 + 0{,}1\ \mu)/(1 - 0{,}1\ \mu)]$, где $R_M = \lg(1/R_F - 1)$, C_0, C_1, C_2 — эмпирич. постоянные, причем $C_1 = -2\Delta K_x$. Сообщение III см. РЖХим, 1956, 6544. Vladimír Káčena

77781. **Микроэлектрофорез. Михль** (Mikroelektrophorese. Michl H.), Mikrochim. acta, 1956, № 1—3, 54—70 (нем.; рез. англ., франц.)

Обзор. Библ. 79 назв. Н. П.

77782. **Ионофорез олигосахаридов в виде N-бензилглюкозиламмониевых ионов. Баркер, Бурн, Грант, Стейси** (Ionophoresis of oligosaccharides as N-benzylglycosylammonium ions. Barker S. A., Bourne E. J., Grant P. M., Stacey M.), Nature, 1956, **177**, № 4520, 1125 (англ.)

Разработан метод разделения олигосахаридов, обладающих восстановительными свойствами, электрофорезом на бумаге. На каплю р-ра сахаров на полоске фильтровальной бумаги наносят каплю р-ра бензиламина (1 *мл*) в метаноле (9 *мл*) и 10 н. муравьиной к-те (5 *мл*). Нагревают 5 мин. при 95° и подвергают ионофорезу при 600 *в* на 55 *см* в течение 6 час. в электролите pH 1,8 из смеси 600 *мл* 5%-ного NaOH и 400 *мл* 90%-ной муравьиной к-ты. Сушат и проявляют пятна обработкой щел. р-ром $AgNO_3$ или периодатом. Подвижность выражают отношением расстояния между зонами N-бензилглюкозиламмониевого иона и неизменного сахара к такому же расстоянию для глюкозы. Подвижность уменьшается с ростом мол. веса иона и не зависит от стереохимии сахара и положений связи в высших сахаридах. И. С.

77783. **Термодинамическое вычисление коэффициентов катионообменной избирательности. Майерс, Бойд** (A thermodynamic calculation of cation exhange selectivites. Myers G. E., Boyd G. E.), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 6, 521—529 (англ.)

Исходя из положений осмотич. теории ионообменного сродства, авторы формулируют следующее определение коэфф. избирательности D при обмене однозарядных ионов: $\lg D = P(v_1 - v_2)/2{,}3\ RT + \lg(\gamma_1/\gamma_2)_r - 2\lg(\gamma_1/\gamma_2)_w$ (1), где P — давление набухания, v_1 и v_2 — парц. молальные объемы 1-й и 2-й солевых форм ионита, γ — коэфф. активности внутреннего (индекс r) и внешнего (индекс w) электролитов. Это определение дает возможность произвести строгое термодинамич. вычисление величин D способом, не зависящим от измерений равновесного распределения ионов между фазами r и w. Достаточное число данных для этого дают эксперим. определения зависимости равновесного поглощения воды ионитом от степени замещения одного иона другим и от активности воды изопьестич. методом, описанным ранее (РЖХим, 1955, 20901). Такие данные приводятся для H^+-, Li^+-, Na^+-, K^+- и Cs^+-форм сульфо-полистирольного катионита. Для вычисления осмотич. работы набухания (1-е слагаемое правой части ур-ния (1)) и свободной энергии взаимодействия ионов в фазах r и w (2-е и 3-е слагаемые) по теории Мак-Кея (РЖХим, 1956, 25243), числовые расчеты производились с помощью электронно-счетной машины и графич. интегрирования. Вычисленные значения D для катионита с малой степенью поперечной связанности (0,5% дивинилбензола (**I**)) хорошо совпадают с экспериментальными, но этого согласия не наблюдается у катионитов с высоким содержанием **I**. Авторы объясняют это тем, что лежащий в основе вычислений метод Мак-Кея применим лишь для трехкомпонентных систем (два электролита и вода), в то время как сополимеры стирола с **I**, подвергнутые последующему сульфированию, являются системами, более сложными, и их сульфогруппы энергетически неравноценны и представляют поэтому дополнительные компоненты, не учтенные в теории. В. А.

77784. **Ионообменное равновесие некоторых двухвалентных ионов. Боннер, Ливингстон** (Cation-exchange equilibria involving some divalent ions. Bonner O. D., Livingston Frances L.), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 5, 530—532 (англ.)

В продолжение систематич. изучения равновесия катионного обмена на катионитах типа дауэкс-50 (РЖХим, 1956, 25326) определены коэфф. избирательности k при обмене $Ba^{2+} - Cu^{2+}$, $Sr^{2+} - Cu^{2+}$, $Ca^{2+} - Cu^{2+}$, $Ag^+ - H^+$ и $Cu^{2+} - H^+$ методом, описанным ранее, но со значительно увеличенной продолжительностью контакта р-ра с ионитом, ввиду замедленности р-ции, и с соблюдением особой тщательности при отделении ионита от р-ра, чтобы предотвратить смещение равновесных соотношений при промывании водой. Результаты представлены в форме графиков зависимости k от степени обмена X (эквивалентные доли вытесняющего иона в фазе ионита). Термодинамич. константа K равновесия определялась как интеграл $\lg K = \int_0^1 \lg k dX$. Сорбционное сродство катионов на дауэксе-50 с 4 и 8% дивинилбензола (**I**) убывает в последовательности: $Ba > Ag > Sr > Ca > Cu > H$, а на дауэксе-50 с 16% **I** Ba и Ag меняются местами в этой последовательности. На примере обмена Cu — H отмечено влияние аниона на величину K (1,92 в р-рах HCl и 1,99—в HNO_3).

XUM

Измерено, кроме того, поглощение воды при набухании различных солевых форм катионитов, возрастающее в последовательности, обратной сорбционному сродству соответствующих катионов. В. А.

77785. К вопросу об ионном обмене на целлюлозе и ее производных. Иванов В. И., Леншина Н. Я., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1956, № 4, 506—508

Между кол-вом поглощенных катионов Ni^{2+} и содержанием групп COOH в образцах хлопковой и частично окисленной целлюлозы существует полный параллелизм, чем подтверждается гипотеза об ионообменной природе сорбции катионов целлюлозой. Вместе с тем, поглощение Fe^{3+} не зависит от содержания в целлюлозе групп COOH, что указывает на иной механизм его сорбции. В. А.

77786. Физическая химия полиэлектролитов и ионообменных смол. Уинтер (The physical chemistry of polyelectrolytes and ion-exchange resins. Winter Stephen S.), J. Chem. Educ., 1956, **33**, № 5, 246—252 (англ.)

Популярная статья о строении, структурно-механических и электролитич. свойствах полиэлектролитов и синтетич. смол-ионитов, о механизме, равновесии и кинетике ионообменных процессов. В. А.

77787. Адсорбция неорганических солей неионогенными смолами по механизму вернеровского комплексообразования. Кеннеди (The adsorption of inorganic salts through a Werner complexing mechanism by non-ionic resins. Kennedy J.), Chemistry and Industry, 1956, № 18, 378 (англ.)

Полимер диаллил-аллилфосфоната $(C_3H_5O)_2P(O)C_3H_5$ обладает кислотно-щелочной обменной емкостью ~0,01 *мэкв/г*, а емкостью относительно Fe^{3+} в водн. р-рах ~0,2 *мэкв/г*. Из неводн. р-ров (кетоны, первичные спирты) полимер легко сорбирует хлориды и нитраты Fe^{3+}, UO_2^{2+}, Co^{2+} и Li^+ в кол-вах 1—3 *мэкв/г*. Установлено, что из ацетоновых р-ров сорбируются одновременно и катионы и анионы и что сорбированная соль может быть отмыта обратно ацетон-водн. смесью, триалкилфосфатами или диметилформамидом. Автор считает, что в данном случае наблюдается конкуренция между координационным сродством катионов к фосфорильному атому кислорода полимера и более слабым сродством к кетонному карбонильному или спиртовому атому кислорода. В пределах конц-ий р-ров 10^{-2} — 10^{-4} *M* адсорбция следует изотерме Фрейндлиха. В. А.

77788. Электрохимические исследования ионитов. XIV. Диффузия воды и электромиграция электролита через ионообменную мембрану. Нагамацу, Сэйяма, Сакаи (イオン交換體の電氣化學的研究・第14報. 陽イオン交換膜を通しての水の擴散並びに溶質の電氣泳動・永松政俊，淸山哲郎，坂井渡)，電氣化學，Дэнки кагаку, K. Electrochem. Soc. Japan, 1956, **24**, № 2, 79—83 (япон.; рез. англ.)

В развитие предыдущих работ (часть XIII, РЖХим, 1956, 35566), более подробно изучены процессы переноса воды и ионов в конц. солевых р-рах (применительно к задаче обессоливания морской воды) при электролизе через катионитовые мембраны (Мб) сульфокислотного типа. Теоретически обосновано выражение для коэфф. диффузии воды $D_W = (k\Delta x/S) - m/(\Delta C - \Delta C_0)$, где m — перенесенное кол-во воды, Δx и S — толщина и площадь Мб, ΔC — разность конц-ий в данный момент, а ΔC_0 — в начале опыта в двух половинах электролитич. ячейки. Числа переноса катиона t_+ определялись непосредственно и косвенно по величине мембранного потенциала и показано, что они пропорциональны ΔC. В то время как m растет пропорционально времени, этого не наблюдается для кол-ва перенесенного электролита; D_W в ~20 раз больше коэфф. диффузии электролита. В. А.

77789. Непосредственное исследование состояния комплексных ионов, сорбированных ионообменными смолами, при помощи мембран. Фудзимото (Über die Unmittelbare Messung von den Zustanden in die Ionenaustauschharzphase adsorbierter Komplexionen mit den Harzmembranen. Fujimoto Masatoshi), Bull. Chem. Soc. Japan, 1956, **29**, № 2, 285—287 (нем.)

Окрашенные комплексные ионы часто сильно изменяют свою окраску при сорбции из водн. р-ров на бесцветных ионообменных смолах. Предварительные опыты с суспензиями сильноосновного анионита дауэкс-1 показали, что сорбированный $Co(2^+)$-роданистый комплекс приобретает окраску, сходную с наблюдаемой в органич. р-рителях. Этот вывод подтверждается колич. спектральными измерениями, произведенными в кюветах из полупрозрачных сильноосновных анионитовых мембран, изготовленных по методу Иосикавы на основе синтетич. каучука: спектрофотометрич. кривые сорбированного комплекса сходны с кривыми в органич. р-рителях, но смещены на 10 *мμ* в красную сторону. В. А.

77790. Исследования ионообменных мембран. I. Числа переноса и электроосмотический перенос воды сквозь мембраны. Ода, Муракоси, Сайто, Мацуда (イオン交換膜の研究・第1報・輪率及び電氣滲透による水の移動について．織田健一，村越昌彥，齊藤武男，松田祥三)，電氣化學，Дэнки кагаку, J. Electrochem. Soc. Japan, 1956, **24**. № 1, 168—171 (япон.; рез. англ.)

С помощью простого прибора определены числа переноса $U_к$ катиона K^+ и кол-во воды U_{H_2O}, перенесенной электроосмотически (в пересчете на 1 фарадей) при электролизе KCl через мембраны, изготовленные из сульфофеноловых, сульфорезорцин — бензиловых синтетич. смол и из смеси их с амберлитом IR =120. Найдено, что величины $K_к$ и U_{H_2O} не зависят от плотности тока; с ростом конц-ии KCl значения U_{H_2O} уменьшаются. Значения $U_к$ оказываются бо́льшими, нежели вычисленные по ур-нию Нернста из мембранных потенциалов. Предлагается ур-ние, дополняющее ур-ние Нернста членом, зависящим от электроосмотич. переноса воды: $E = (2U_k - 1)(RT/F)\ln(a'_{KCl}/a_{KC}) + U_{H_2O}(RT/F)\ln(a'_{H_2O}/a_{H_2O})$ в котором отношение активности воды по обе стороны мембраны a'_{H_2O}/a_{H_2O} определяется из измерений упругостей пара по методу Брауна (РЖХим, 1955, 20763). Вычисленные по этому ур-нию величины U_k и U_{H_2O} хорошо согласуются с опытными при конц-иях KCl в пределах 0,1—2,0 *M*. Ур-ние Нернста дает удовлетворительное согласие с опытом только в области низких конц-ий KCl. В. А.

77791. Сенсибилизация мембранных электродов для идентификации алкалоидов. Мах (Sensibilisierung von Membranelektroden zur Differenzierung von Alkaloiden. Mach W. J.), Kolloid.-Z., 1956, **147**, № 1-2, 81—82 (нем.)

С помощью катионитовой мембраны (Мб) по э. д. с. цепи $Hg|Hg_2Cl_2|KCl$ (насыщ.) $|KCl|Мб|$ р-р алкалоида $|KCl$ (насыщ.) $|Hg_2Cl_2|Hg$ можно идентифицировать различные алкалоиды. Путем предварительного насыщения Мб каким-либо надлежаще подобранным крупным ионом можно значительно усилить различие нормальных потенциалов исследуемых алкалоидов: напр., если Мб из сульфо-катионита, толщиной 0,5 *мм* разделяет 0,001 н. р-р KCl и 0,02 н. р-р алкалоида, то в случае хлоргидрата антистина (**I**) измеряемый потенциал равен +37 *мв*, а в случае хлоргидрата хинина (**II**) + 31 *мв*; если же Мб обработать р-ром хлоргидрата дибензопиразина **I** дает +25,8 *мв*, **II** —43,2 *мв*. В. А.

77792 Д. Кажущаяся адсорбция некоторых алифатических соединений из водных растворов по данным измерений перенапряжения водорода. Клампитт (The

apparent adsorption of some aliphatic compounds from aqueous solutions as inferred from hydrogen overvoltage measurements. Clampitt Bert Howard. Abstr. doct. diss., Jowa state Coll., 1954), Iowa State Coll. J. Sci., 1956, **30**, № 3, 341—342 (англ.)

Разработаны два новых метода снятия изотерм адсорбции органич. в-в на металлич. поверхностях: по кривым зависимости перенапряжения водорода от силы тока при стационарном процессе и по емкости двойного электрич. слоя на границе раздела металл — р-р. Результаты измерений по обоим методам на поверхности Ag хорошо совпадают друг с другом (за одним исключением *н*-гептальдегида). Результаты, полученные на Cu, приводят к одинаковым значениям предельной адсорбции, но наклон кривых оказывается различным. Порядок измеренных величин адсорбции находится в согласии с данными других методов, но отмечаются две особенности: 1) ни для одной из изученных жирных к-т не найдена степень покрытия поверхности более чем на 50% и 2) последовательность относительной адсорбируемости: *н*-гептальдегид > > гептанол-1 > *н*-гептиловая к-та противоречит найденной для этих соединений при адсорбции на угле. Приводятся три возможных объяснения этих фактов. Применимость предлагаемых методов к хорошо растворимым в-вам затрудняется изменением диэлектрич. свойств среды и необходимостью, вследствие этого, внесения поправок на изменения обратимого электродного потенциала. Оба метода более приложимы для изучения адсорбции малорастворимых в-в. В. А.

См. также: Адсорбция 77634, 79328. Исслед. поверхностей 79669. Хроматография 78399—78401, 78518, 78519, 78536, 78592. Ионный обмен 78396. Монослои 77540

ХИМИЯ КОЛЛОИДОВ. ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

77793. Вторичные частицы как принцип построения дисперсной фазы коллоидных систем. Схон (Sekundäre Teilchen als Bauprinzip der dispersen Phase kolloider Systeme. Schoon Th. G. F.), Kolloid.-Z., 1956, **146**, № 1—3, 75—77 (нем.)

Приводится ряд эксперим. обоснований точки зрения, согласно которой во многих колл. системах частицы являются сравнительно простыми целочисленными агрегатами некоторых «фундаментальных» частиц вполне определенного (миним.) размера. Благодаря этому в таких колл. р-рах отсутствует широкое непрерывное распределение по размерам, а имеется сравнительно узкий дискретный спектр размеров частиц. Определенные таким образом «вторичные» частицы необязательно должны быть сферическими и могут иметь форму цепочек со сферич. звеньями. По-видимому, вторичные частицы весьма стабильны; в частности, в случае НК они выдерживают технологич. обработку и даже вулканизацию при 140°. Тенденция к агрегации мелких частиц обусловлена наличием некоторой оптимальной поверхности, при которой полная энергия системы минимальна. По этой же причине маловероятно появление очень больших агрегатов. Эти соображения иллюстрируются на примере сферич. частиц сажи. С. Ф.

77794. Состояние гидроокиси цинка в растворах гидроокиси калия. Дешпанде, Кабади (Condition of zinc hydroxide in potassium hydroxide. Deshpande V. V., Kabadi M. B.), J. Univ. Bombay, 1955, **23**, № 5, A1—A4 (англ.)

Исследовано влияние добавки K_2SO_4 (до 1 *г* на 5 *мл* р-ра) на состояние гидроокиси цинка (**I**) в р-рах KOH при разных конц-иях KOH *c* в интервале т-р 35—75°. Показано, что с увеличением *c* от 1 н. до 6 н. кол-во **I**, осажденной электролитом, уменьшается, что, по мнению авторов, обусловлено убыванием той части **I**, которая находится в р-ре в колл. состоянии. Для трех образцов **I** во всем интервале т-р обнаружено, что миним. кол-во колл. **I** содержится в р-рах с $c = 6$ н. Более высокие *c*, по-видимому, способствуют образованию одного цинката K. Показано, что кол-во осаждаемой электролитом **I** меняется от 0,1 до ~10%, в зависимости от *c*, т-ры и исследуемого образца **I**. Сделан вывод, что в интервале значений *c* 1—6 н. бо́льшая часть **I** находится в виде цинката K, и только небольшое кол-во — в виде колл. дисперсии. При $c = 8$—14 н. **I** находится исключительно в виде цинката K. М. Л.

77795. Турбулентная коагуляция коллоидов. Фриш (Turbulent coagulation of colloids. Frisch H. L.), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 4, 463—466 (англ.)

Принимая, что взвешенные в гомогенно и изотропно турбулированной среде частицы полностью увлекаются пульсациями, автор доказывает, что суммарный (турбулентный + молекулярный) коэфф. относительной диффузии двух частиц равен, как и в случае чисто молекулярной диффузии, сумме суммарных коэфф. диффузии обеих частиц. Отсюда вытекает применимость математич. аппарата теории «быстрой» коагуляции Смолуховского к турбулентной коагуляции. Характеристич. время коагуляции ϑ (соответствующее уменьшению вдвое начальной кон-ции c_0 частиц) зависит от величины Лагранжева масштаба турбулентности L_h. При $\vartheta \gg L_h$ $\vartheta \approx (4\pi KRc_0)^{-1}$, где K — постоянный (эйлеровский) коэфф. турбулентной диффузии, R — радиус частиц, т. е. механизм коагуляции — чисто турбулентный. При $\vartheta \ll L_h$ надо различать два случая. Если $D^2 > \bar{v}^2\beta$, где $\bar{v}^2$ — средний квадрат скорости турбулентной пульсации, D — коэфф. молекулярной диффузии, $\beta = (2\pi Rc_0)^{-1}$, т. е. при больших D и c_0, $\vartheta \approx (4\pi RDc_0)^{-1}$ и турбулентность практически не влияет на скорость коагуляции. Если же $D^2 < \bar{v}^2\beta$, $\vartheta \approx (2\pi R\bar{v}^2c_0)^{-1/3}$. Кратко рассмотрена также теория «медленной» турбулентной коагуляции. Н. Ф.

77796. Зависимость константы седиментации природных полиэлектролитов от центробежной силы и температуры. Горинг, Чепесуик (Variation of sedimentation constant with field and temperature for naturally occurring polyelectrolytes. Goring D. A. I., Chepeswick Carol), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 4, 506—507 (англ.)

Исследована зависимость константы седиментации *s* от т-ры и центробежного поля для дезоксирибонуклеата (**I**), каррагината и альгината натрия (РЖХим, 1956, 50445). Влияние т-ры на вязкость и плотность р-рителя ацетатный или фосфатный буфер + NaCl) исключалось стандартным способом. В широких пределах поля (от 44 до 260 тыс. *g*) независимо от ионной силы μ значения *s* для всех трех полимеров остаются неизменными, указывая на отсутствие какой-либо ориентации макромолекул под действием радиального градиента поля. Зависимость от т-ры (48 или 28°) для каррагината и альгината практически отсутствует при $\mu = 0{,}15$, однако заметное возрастание *s* с т-рой имеет место при $\mu = 0{,}002$, когда молекулярные клубки приобретают сильно развернутую конфигурацию. Эта зависимость объясняется уменьшением гидратации с ростом т-ры. Аналогичный, но более слабый эффект имеет место и для **I**. С. Ф.

77797. Осмотические свойства солей гуммиарабика и агара. Сиркар (Osmotic behaviour of gum salts. Sircar Anil K.), J. Scient. and Industr. Res., 1956 (B—C), **15**, № 1, B6—B10 (англ.)

В продолжение ранее опубликованной работы (РЖХим, 1956, 12597) изучены с помощью видоизмененного осмометра Фуосса и Мида (J. Phys. Chem., 1943, **47**, 59) осмотич. свойства Na-солей гуммиарабика и агара. Показано, что молекулы этих в-в свернуты в клубки в присутствии

XUM

NaCl, причем тем в большей степени, чем больше конц-ия NaCl. В-ва эти не образуют в р-ре колл. агрегатов, а взаимодействие их с р-рителем возрастает с т-рой. Н. Ф.

77798. **Исследование золей окиси хрома. Часть I. Электропроводность золя окиси хрома. Триведи, Бхатт, Диватия** (Studies in chromium oxide sols. Part I. Electrical conductivity of chromium oxide sol. Trivedi A. K. M., Bhatt C. S., Divatia A. S.), J. Indian Chem. Soc., 1956, **33**, № 2, 115—118 (англ.)

Конц. золи окиси хрома готовились путем постепенного добавления 14%-ного р-ра $(NH_4)_2CO_3$ к кипящему конц. р-ру хлорида хрома. Золи очищались длительным горячим диализом, затем выпаривались на водяной бане при 60° для получения требуемой конц-ии. В полученном золе определялось содержание ионов NH_4^+, H^+, Cr^{3+} и Cl^-. Показано, что хорошо диализованный золь практически не содержит других электролитов, кроме противоионов. Уд. электропроводность разб. водой золей понижается при диализе; показано, что эквивалентная электропроводность $\lambda_м$, обусловленная одними мицеллами, много меньше, чем $\lambda_э$ стабилизующего электролита, если последний присутствует в свободном состоянии. Полученная кривая зависимости λ от конц-ии хлорида показала, что $\lambda_м$ при разбавлении вначале понижается, а затем, при дальнейшем разбавлении, вновь повышается. На основании аналогии в поведении золя окиси хрома с р-рами мыл первый классифицируется авторами как типичный колл. электролит. М. Л.

77799. **Влияние неэлектролитов на антагонизм ионов при коагуляции гидрофобного золя. Почхали, Мукхерджи** (Effect of non-electrolytes on the antagonism of ions in coagulation of hydrophobic sol. Pochhali L., Mukherjee S. N.), J. Indian Chem. Soc., 1956, **33**, № 3, 201—204 (англ.)

Исследовано влияние метанола, этанола, сахарозы, глицерина и гликоля на антагонизм (А) между KCl и $BaCl_2$ при коагуляции золя сернистого мышьяка. Коагулирующая конц-ия *c* электролитов определялась оптич. методом: через слой смеси равных объемов золя и обоих электролитов пропускался свет от лампы накаливания и отмечалось время, требуемое для исчезновения резкого контура нити. Определение *c* KCl и $BaCl_2$ в присутствии неэлектролитов показало, что наибольшая стабилизация золя по отношению к обоим электролитам происходит в присутствии этанола, наименьшая — в присутствии сахарозы. Глицерин и гликоль, не влияя на коагуляцию золя под действием KCl, сенсибилизируют его по отношению к $BaCl_2$, в то время как метанол стабилизирует золь по отношению к KCl. На основании полученных результатов сделано 2 вывода: 1. А достигает максимума при конц-ии KCl, равной $\sim$0,5 *c*, при более низкой или более высокой конц-ии KCl коагулирующая сила $BaCl_2$ возрастает и А уменьшается. 2. Неэлектролиты, стабилизирующие золь, повышают, а сенсибилизирующие понижают А. М. Л.

77800. **Сглаживание спектра поглощения суспензий в сравнении с растворами. Дёйсенс** (The flattening of the absorption spectrum of suspensions, as compared to that of solutions. Duysens L. N. M.), Biochim. et biophys. acta, 1956, **19**, № 1, 1—12 (англ.; рез. нем. франц.)

Как известно, многие биологич. системы могут содержать частицы типа кровяных шариков, хлоропластов или ядер, обладающие заметным поглощением в видимом или близком УФ-свете, в то время как основная масса клеточного в-ва в этой области не поглощает. Показано, что спектр поглощения таких систем или в более общем случае — любой суспензии сильно поглощающих частиц, даже после учета поправок на рассеяние, представляется более сглаженным по сравнению со спектром истинного р-ра, состоящего из таких же молекул; чем сильнее поглощают отдельные частицы, тем сильнее это сглаживание. Оно обусловлено взаимным экранированием (затенением) молекул пигмента в суспензии. Развита колич. теория этого явления. Вначале рассматривается модельная система куб. частиц, для которой выводятся основные ур-ния, после чего эти ур-ния распространяются на частицы любой формы и проверяется применимость закона Бэра для такой суспензии. Показано, что необходимое условие его применимости сводится к тому, чтобы полный объем частиц в 1 *мл*, умноженный на долю света, поглощаемого одной частицей, был мал в сравнении с объемом, в котором частицы взвешены. Далее рассматриваются возможные приложения теории. При эксперим. измерении сглаживания в принципе можно рассчитать оптич. плотность *D* индивидуальных частиц (для сферич. частиц приводится номограмма). Значения *D* могут быть использованы при анализе спектров смешанных суспензий, состоящих из различных пигментов, напр. при определении их фотохим. активности. С. Ф.

77801. **Рентгеновское рассеяние под малыми углами в водных растворах желчной кислоты. Эквалль, Фонтелль** (Small angle scattering of X-rays in aqueous solutions of bile acid salts. Ekwall Per, Fontell Krister), Acta chem. scand., 1956, **10**, № 2, 327—329 (англ.)

Описаны приготовление дезоксихолевой к-ты и ее натриевой соли (**I**) и измерения рентгеновского рассеяния под малыми углами от водн. р-ров **I**. Полученные диффракционные картины напоминают таковые для р-ров ассоциативных коллоидов парафинового типа; при этом, однако, наблюдается лишь один максимум интенсивности, менее яркий, нежели так называемая I-полоса упомянутых коллоидов. Приведены кривые фотометрирования гало при различных конц-иях **I** (*c*); отличие от чистой воды впервые появляется при $c = 0{,}06$ *Мл* и пик становится все более выраженным при дальнейшем росте *c*. Брэгговские расстояния с увеличением моляльности от 0,1 до 0,5 убывают с ~ 90 до 60 А. В порошковой диффракционной камере, в дополнение к водн. гало (2,7—3,3 А), был получен короткий период (6,0—6,2 А), наблюдавшийся также для Na-соли холевой к-ты. По-видимому, мицеллы в р-рах **I** обладают достаточно правильными размерами и формой, чтобы давать сравнительно четкую диффракционную картину; не исключено, однако, что их структура отличается от структуры мицелл ассоциативных коллоидов с парафиновой цепью. С. Ф.

77802. **Соображения об эффектах межчастичной интерференции при рентгеновском рассеянии под малыми углами. Краткий, Пород** (Einfache Betrachtungen über interpartikul re Interferenz-effekte bei der Röntgenkleinwinkelstreuung. Kratky O., Porod G.), Z. phys. Chem. (BRD), 1956, **7**, № 3-4, 236—241 (нем.)

Качественно рассмотрены возможные модификации кривых интенсивности рентгеновского рассеяния под малыми углами за счет взаимодействия частиц. Непосредственно исследована зависимость интерференционных эффектов от формы частиц и характера их взаимодействия. В случае «корпускулярных» (т. е. сплошных), сферич. или эллипсоидальных частиц возможны два отклонения от нормальной картины рассеяния: 1. Тенденция к агрегации придает кривым полидисперсный характер, и общая интенсивность рассеяния под малыми углами увеличивается. Характер рассеяния под большими углами при этом нередко не изменяется; это может быть связано с тем фактом, что агрегация приводит к образованию частиц, которые также можно считать корпускулярными. 2. Взаимное отталкивание частиц может привести к упорядочению структуры системы (образование псевдокристаллич. решетки) и в пределе — даже к появлению максимума. В случае сильно вытянутых частиц интерференционные эффекты зависят как от взаимных расстояний, так и от ориентации частиц. В самом общем виде произведена оценка порядка величины

ожидаемых эффектов. Они значительно слабее, нежели в предыдущих случаях, что в значительной степени обусловлено беспорядочностью взаимных ориентаций. С. Ф.

77803. **Теория рассеяния света растворами детергентов. Принс, Херманс** (Theory of light-scattering by detergent solutions. Prins W., Hermans J. J.), Proc. Koninkl. nederl. akad. wetensh., 1956, **B59**, № 2, 162—170 (англ.)

Общая теория рассеяния света многокомпонентными системами применена к р-рам детергентов при конц-иях c выше крит. конц-ии мицеллообразования c (кр.). Принимается, что заряд мицеллы p существенно ниже кол-ва m мономерных ионов s в ней. Показано, что дебаевская процедура экстраполяции $(c - c\,(\text{кр.})/\tau$ (τ — мутность р-ра) к $c = c$ (кр.) приводит не к истинному мол. весу мицелл M_m, а к некоторому значению $M_m^{\bullet}$, отличающемуся от M примерно на 10%. Это обусловлено диссоциацией мицелл, степень которой $\alpha = p/m$. Лишь в случае $\alpha = 0\, M_m^{\bullet} = M_m$. В принципе m и p могут быть вычислены по наклону и точке пересечения дебаевского графика с осью ординат. Для этого следует учесть коэфф. активности мицелл γ, который рассчитывается методом исключенного объема; последний, в свою очередь, рассчитывается в приближении жестких сфер. Эффективный диаметр D_h этих сфер определяется условием, что электростатич. энергия отталкивания энергетич. двойных слоев равна kT, когда расстояние между центрами соответствующих мицелл равно D_h. γ рассчитывается при этом тем же путем, как при выводе 2-го вириального коэфф. для газов. В итоге этот коэфф. в ур-нии Дебая складывается из двух членов, примерно одинаковых по порядку величины и обусловленных соответственно наличием заряда мицелл и эффектом исключенного объема. Изложена программа дальнейших расчетов, которые покажут, что добавление солей приводит к реальному изменению M_m. С. Ф.

77804. **Факторы, способствующие стабильности мицелл детергентов. Рейк** (Factors responsible for the stability of detergent micelles. Reich Irving), J. Phys. Chem., 1956, 60, № 3, 257—262 (англ.)

Показано, что теория Дебая, приписывающая образование мицелл (М) равновесию между взаимным притяжением углеводородных цепей и отталкиванием ионных концов молекул, предсказывает очень широкие распределения М по размерам, никогда не наблюдавшиеся на опыте; кроме того, эта теория не может описать образования М в р-рах неионных детергентов. Предложена общая теория мицеллообразования, основанная на модели структуры М Хартли. Исходя из чисто термодинамич. соображений, автор получает следующее ур-ние, связывающее конц-ию агрегатов со степенью агрегации N, $[A_N]$ с конц-ией мономеров $[A]$: $\ln [A_N] = [(T\Delta S^\circ - \Delta E^\circ)/kT] + N \ln [A]$ (1), где ΔS° и ΔE° — энтропия и энергия агрегации (в расчете на систему в целом), ΔS° и ΔE° суть функции N, и дальнейшая задача сводится к получению этих функций в явном виде. Таким путем с помощью ур-ния (1), удается предсказать разделение фаз для обычных систем и существование крит. конц-ии мицеллообразования для неионных детергентов. В последнем случае автор развивает концепцию «законченной М»: углеводородные цепочки образуют жидкое каплевидное ядро М, а полярные группы располагаются на ее поверхности; по мере роста N уменьшается площадь контакта ядра с водой, и для законченной М эта площадь равна нулю, что соответствует минимуму поверхностной энергии. Дальнейшее присоединение мономеров приводит к внедрению полярных групп в ядро; этот процесс энергетически невыгоден, и поэтому М сплющиваются, чтобы увеличить свою поверхность и дать на ней место «лишним» полярным группам. После подстановки в ур-ние (1) рассчитанных в соответствии с изложенной концепцией ΔS° и ΔE° эта ф-ла предсказывает узкие функции распределения, близкие к наблюдаемым на опыте. В заключение теория приложена к рассмотрению систем со слоистыми М и ионных детергентов. С. Ф.

77805. **Исследование взаимодействия алифатических спиртов с ассоциативными коллоидами. IV. Влияние деканола-1 на вязкость растворов некоторых ассоциативных коллоидов. Пассинен, Экваль V. Зависимость концентрации мыльных растворов, при которой начинается взаимодействие их с деканолом-1, от длины цепей молекул мыл. Экваль, Сёдерберг, Даниэльссон VI. Зависимость концентрации каприната натрия, при которой начинается его взаимодействие с длинноцепочечными спиртами, от длины цепей молекул спиртов. Экваль, Аминов** (Studies on the interaction of paraffin chain alcohols and association colloids. IV. The effect of decanol-1 on the viscosities of some association colloid solutions. Passinen Kaapo, Ekwall Per V. The soap concentration where interaction with decanol-1 begins and its dependence on the chain length of the soap. Ekwall Per, Söderberg Olof, Danielsson Ingvar VI. The sodium caprate concentration where interaction with long-chain alcohols begins and its dependence on the chain lenght of the alcohol. Ekwall Per, Aminoff Claes Fredrik), Acta Chem. Scand. 1956, **10**, № 2, 215—226, 227—236, 237—243 (англ.)

IV. Исследовано влияние *н*-деканола-1 (**I**) (и частично *п*-ксилола) на вязкость η р-ров олеата (**II**), миристилсульфата (**III**) и лаурилсульфата натрия и полученные результаты сопоставлены с данными по влиянию **I** на электропроводность этих р-ров и растворимость **I** в них (части II и III, РЖХим, 1956, 42880.) Показано, что для кривых зависимости η р-ров **II** разных конц-ий (c_2) от содержания **I** (c_1) характерен следующий ход: при малых c_2 ниже $\sim$0,15 M η постепенно растет, не обнаруживая каких-либо отклонений в точке расслаивания р-ров, в которой начинается выделение новой фазы, состоящей из **I**, **II** и воды. При $c_2 \geqslant 0{,}2M$ с увеличением c_1 η также возрастает (и тем сильнее, чем выше c_2), но в точке расслаивания, при которой резко падает электропроводность, достигается максимум, после которого η уменьшается; пройдя далее через минимум, η снова, и притом очень быстро, повышается до значений, отвечающих гелеобразному состоянию системы. В р-рах **III** добавки **I** также сильно увеличивают η, однако на кривых отсутствуют экстремумы, характерные для **II**. Детальное обсуждение возможных причин указанной зависимости привело авторов к следующему истолкованию влияния **I** на η р-ров мыл. При малых кол-вах **I**, полностью солюбилизирующихся в мицеллах, η гомог. р-ров растет вследствие увеличения объема смешанных мицелл и изменения их формы от сферич. к более анизометрич. При увеличении c_1 с возникновением гетерогенности и выделением новой фазы η падает в результате уменьшения в р-ре конц-ии смешанных мицелл. Дальнейшее усиление расслаивания приводит к тому, что частицы новой фазы начинают влиять на текучесть р-ров и их вязкость снова резко возрастает.

V. С помощью нефелометрич. измерений мутности в р-рах (РЖХим, 1955, 45622) исследовано взаимодействие калиевых и частично натриевых мыл (М) гомологич. ряда жирных к-т от каприловой до стеариновой с **I** и определены конц-ии («предельные конц-ии ассоциации», ПКА) М, при которых это взаимодействие появляется при различном содержании в р-рах **I** и разных т-рах. Показано, что все кривые зависимости относительной мутности от конц-ии М в присутствии **I** обладают в области разб. р-ров резко выраженным максимумом, соответствующим свобод-

пому состоянию I в системе в виде эмульсии, непосредственно за которым в узкой области конц-ий при ПКА мутность почти полностью исчезает в результате взаимодействия и образования комплексов М и I, растворимых в воде. Эта растворимость ограничена, и потому в менее разб. р-рах вследствие выделения высокодисперсного осадка мутность системы снова возрастает и на кривых возникает второй (более слабый) максимум. Установлено, что ПКА имеют одно и то же значение для соответствующих К- и Na-мыл и для систем, состоящих соответственно из М и I и из М и жирных кислот. ПКА линейно возрастают с повышением т-ры и уменьшаются с удлинением углеводородных цепей молекул мыл (линейная зависимость lg ПКА от n, где n — число С-атомов в цепи). ПКА в 5—6 раз меньше крит. конц-ий мицеллообразования соответствующих мыл.

VI. Измерениями мутности р-ров показано, что ПКА каприната Na (IV) при его взаимодействии с алифатич. спиртами (АС) для АС C_6—C_{12} отвечают одним и тем же значениям, не зависящим от положения АС в гомологич. ряду. Для АС C_{14}—C_{18} значения ПКА несколько смещаются в сторону бо́льших конц-ий IV. С повышением т-ры они линейно возрастают для всех исследованных АС. Рассматривая, как и ранее, возникновение мутности и ее исчезновение в р-рах М при введении в них АС II, как результат расслаивания этих систем и образования комплексов М с АС, авторы высказывают ряд соображений о роли в этих явлениях ионно-дипольных и вандерваальсовых взаимодействий между М и АС. В частности, высказывается предположение, что присутствие АС в р-рах М (или к-т) усиливает склонность М к ассоциации (в области конц-ий, значительно более низких, чем крит. конц-ия мицеллообразования) вследствие ослабления сил отталкивания между ионизированными группами их анионов. А. Т.

77806. Молекулярное равновесие и размеры мицелл масляной кислоты в водных растворах. Дейвис, Гриффитс (The molecular equilibria and micellar size of butyric acid in aqueous solutions. Davies Mansel, Griffiths D. M. L.), Z. phys. Chem. (DFR), 1956, **6**, № 3/4, 143—150 (англ.)

Описанным ранее способом (РЖХим, 1956, 35474) по литературным криоскопич. данным исследован процесс ассоциации молекул масляной к-ты по мере возрастания конц-ии р-ра. До молальности ~1 наблюдается только образование димера. Вычислена константа равновесия этого процесса $K_{1,2} = (9,0 \pm 1,0) \cdot 10^{-2}$ при 0°; это значение подтверждено и данными по распределению масляной к-ты между водн. и бензольной фазами. При молальности >1 наблюдается дальнейшее усложнение ассоциационного комплекса так, что в 3—17 *Мл* р-рах практически вся к-та оказывается в форме колл. мицелл, содержащих, в среднем, по 80±10 молекул мономера. Для крит. конц-ии мицеллообразования найдено значение 3,4 *Мл*. В. А.

77807. Комплексная коацервация. I. Общие теоретические соображения. Ворн (Complex coacervation. I. General theoretical considerations. Voorn M. J.), Rucueil trav. chim., 1956, **75**, № 4, 317—330 (англ.)

Рассмотрены некоторые характеристики комплексной коацервации (КК), т. е. коацервации, обусловленной наличием противоположно заряженных ионов, применительно к водн. р-рам полиэлектролитов. Приведена фазовая диаграмма для симметричного случая (эквивалентные конц-ии полиионов одинаковы в каждой фазе до и после разделения фаз), и на ее примере показано влияние электролитов на состав двухфазной системы при постоянных плотности зарядов и составе исходной смеси полиэлектролитов. Влияние солей может проявиться трояко: 1) объемная доля v коацервата уменьшается при первой небольшой добавке нейтр. соли и в конце концов обращается в нуль; 2) v переходит через размытый максимум и обращается в нуль; 3) v возрастает до 100%. Предложен графич. метод для колич. рассмотрения этих возможностей. В общем случае обсуждена применимость правила фаз для описания КК. Изложена программа дальнейших расчетов, связанных с КК, основанная на модели взаимодействия противоположно заряженных полимерных клубков в солевом р-ре. При этом принимается, что единичные заряды на поли- и микроионах распределены в согласии с теорией Дебая — Хюккеля для моновалентных электролитов, а конфигурационная энтропия р-ров может быть описана на основе теории Флори—Хэггинса для обычных полимеров. С. Ф.

77808. Новые исследования по механизму желатинизации. II. Интерпретация экспериментальных результатов. Бургуэн, Жоли (Nouvelles recherches sur le mécanisme de gélification. II-Interprétation des résultats expérimentaux. Bourgoin D., Joly M.), Kolloid.-Z., 1956, **146**, № 1-3, 121—133 (франц.; рез. нем.)

Дается теоретич. интерпретация результатов исследования перехода золь — гель в р-рах желатины (I) методом двулучепреломления в потоке (часть I, РЖХим, 1955, 34209). При этом рассматриваются реологич. и оптич. свойства ряда модельных систем, изображающих р-ры I в процессе желатинизации, и полученные таким образом теоретич. результаты сравниваются с экспериментальными. Рассмотрена полидисперсная суспензия деформируемых независимых частиц и показано, что эта модель не согласуется с опытными фактами. Последние удается объяснить на основе механизма течения, предполагающего возникновение структуры в р-ре I. При этом принимается, что в 1-й фазе превращения р-р однозначно характеризуется наличием N-связей (в 1 $см^3$) между отдельными частицами I, и переход золь — гель отражает увеличение кол-ва этих связей. Под действием градиента скорости g часть связей рвется. Угол экстинкции χ определяется средней ориентацией рвущихся связей, а интенсивность двулучепреломления — их полным кол-вом. При этом принимается во внимание, что часть связей рекомбинирует, и при расчетах рассматривается стационарный режим. Аналогичным образом интерпретируются изменения вязкости η в зависимости от g. Теория предсказывает наличие максимума η вблизи $g = 500$ сек.$^{-1}$, что согласуется с фактами. 2-я фаза желатинизации характеризуется необратимостью кривых $\chi(g)$, что указывает на некоторую модификацию структуры, которая выявляется, однако, не в покоящемся, а в текущем р-ре. N становится при этом очень большим; теперь обрыв группы связей влечет за собой уже не разделение элементов объема, внутри которых структура сохраняется, а полное разрушение структуры в этих элементах; в итоге в р-ре появляются совершенно жидкие участки. На основе этих общих соображений рассматривается кинетика желатинизации; для ее колич. описания вводится некоторая скорость превращения, зависящая от энергии E взаимного притяжения частиц, которая противостоит их тепловому движению. В 1-й фазе превращения кол-во новообразующихся связей попросту пропорционально времени. Влияние конц-ии, т-ры, pH, солей и мочевины на скорость желатинизации интерпретируется с точки зрения влияния этих параметров на величину E. С. Ф.

77809. О строении студней агар-агара. Шарков В. И., Боярская Р. К., Докл. АН СССР, 1956, 108, № 1, 99—102

С целью выяснения вопроса, являются ли студни полимеров одно- или двухфазными системами, исследована скорость гидролиза агар-агара (I) в золях и студнях. Ранее В. И. Шарковым было показано (Сб.: Химия и физико-химия высокомолекулярных соединений. Изд. АН СССР, 1952, 132), что скорость гидролиза резко изменяется в зависимости от протекания р-ции в гомог.

ХИМ

или героген. условиях. Исследование скорости гидролиза 5%-ного золя I в 10%-ной H_2SO_4 показало, что в интервале т-р t 50—100° в первые 40 мин. гидролиз протекает быстро, а затем резко замедляется. Кол-во легкогидролизуемой фракции (ЛГФ) зависит от t; это объясняется тем, что полисахарид находится в золе как в виде изолированных молекул, так и в виде мицелл. Скорости гидролиза 5%-ного студня и сухого студня различаются незначительно. Кривые зависимости выхода сахара от t совпадают для студня и золя выше т-ры плавления студня t_s, но расходятся при $t < t_s$. Меньшее содержание ЛГФ в студнях указывает на увеличенное содержание в нем плотноупакованных мицеллярных участков. Сохранение структуры студня после удаления из него ЛГФ подтверждает, что скелет студня является гетерог. образованием. Результаты гидролиза 0,5—10%-ных золей и студней при 50° показывают, что для золя выход сахара не зависит от конц-ии I c, а для студня уменьшается с ростом c, причем эти изменения являются обратимыми, что указывает на зависимость содержания ЛГФ в студне от c и на относительную устойчивость мицелл в золе. Ю. Л.

77810. Влияние оптических изомеров на температуру плавления гелей желатины. Белло, Виноград (The effect of optical isomers on the melting point of gelatin gels. Bello J., Vinograd J. R.), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 6, 818—820 (англ.)

Измерена т-ра плавления t_m 5%-ных гелей желатины в присутствии 0,5—0,9 *M* добавок, повышающих и понижающих t_m: арабинозы и натриевых солей яблочной, глутаминовой, аспарагиновой к-т, ацетилфенилаланина, ацетилтриптофана. Показано, что изменение t_m в присутствии *l*-, *d*- и *dl*-изомеров в пределах ошибки опыта одинаково. Полученный результат исключает попытки объяснения действия добавок их взаимодействием с асимметричными центрами молекулы желатины. Возможно предположить действие добавок на р-ритель или на неасимметричные атомы, участвующие в образовании поперечных связей или в изменениях структуры при гелеобразовании. И. С.

77811. Тонкоизмельченные твердые тела как эмульгаторы. Часть I. Эмульсии, стабилизированные гидроокисями металлов. Мукерджи, Сривастава (Finely divided solids as emulsifiers. Part I. Emulsions stabilised by hydroxides or hydrous oxides of metals. Mukerjee L. N., Srivastava S. N.), Kolloid Z., 1956, **147**, № 3, 146—152 (англ.; рез. нем.)

Встряхиванием керосина с равным объемом 1%-ной суспензии гидроокисей металлов и последующей гомогенизацией получены эмульсии (Э) типа «масло в воде». Описанным ранее методом (King, Mukerjee, J. Soc. Chem. Ind., 1939, **58**, 243) определено распределение глобул Э по размерам и рассчитана уд. поверхность раздела между фазами. При стоянии эта поверхность уменьшается со временем по линейному закону. Изучено эмульгирующее действие гидроокисей 2-, 3- и 4-валентных металлов и найдено, что во всех случаях образуются довольно устойчивые, но грубые Э с уд. поверхностью 1,5—8,5·10^3 *см²/г* керосина. Сравнительно большей эмульгирующей способностью обладают гидроокиси Al, Cr, Fe, Th, Ti, Sn и меньшей — гидроокиси Cd, Mg, Hg, Zn, Be, Mn, Cu, Co, La. Не обнаружено связи между степенью дисперсности образующей Э и ее устойчивостью. Эмульгирующая способность гидроокисей сильно зависит от способа осаждения: тонкодисперсные и гелеобразные осадки более эффективны, чем зернистые. Старение осадка гидроокиси Cr не влияет на его эмульгирующую способность; эффективность гидроокисей Cu, Mg, Ti, Zn уменьшается, а гидроокись Al сильно увеличивается при старении. Скорость старения приготовленных Э также меняется со временем. Э, стабилизированные гидроокисями металлов, устойчивы к действию солей и к-т. И. С.

77812. К вопросу о структурообразовании в суспензиях сульфата бария. Нейман О. В., Гармашова Л. И., Шапошникова Н. В., Докл. АН СССР, 1956, **108**, № 2, 287—289

С помощью дилатометрич. измерений исследована устойчивость суспензий $BaSO_4$, образованных непосредственно в дилатометре сливанием 0,075 н. водн. или 12—15%-ных водно-спиртовых р-ров Na_2SO_4 и $BaCl_2$. Показано, что во всех средах в момент смешения, вследствие выделения твердой фазы, наблюдается увеличение объема системы, несколько бóльшее в воде, чем в спиртовых р-рах. Далее, для водн. суспензии кривая (H, τ), где H — повышение уровня мениска в капилляре дилатометра и τ — время с начала процесса, постепенно падает, указывая на небольшое сжатие. В отличие от этого в водно-спиртовых р-рах начальное расширение продолжается и после осаждения, так что кривая начинает снижаться лишь через некоторое время, пройдя через максимум. Время, отвечающее положению максимума, примерно соответствует началу седиментации. Эти результаты авторы объясняют тем, что в спирт. р-рах частицы $BaSO_4$ сольватируются спиртом, причем связанное с сольватацией сжатие уменьшает начальный эффект расширения, но последующая десольватация ведет к увеличению объема, пока, вследствие снижения устойчивости частиц, они не начнут седиментировать. С увеличением содержания спирта десольватация замедляется и максимум кривой смещается вправо к бóльшим τ. А. Т.

77813. Вискозиметрические исследования суспензий силикатов в применении к теории адсорбции на глинистых кристаллитах. Плётце, Рубин, Хуккерт, Кифер (Viskosimetrische Untersuchungen an Silikatsuspensionen als Beitrag zur Theorie der Adsorption an Tonkristalliten. Plötze E., Rubin A., Huckert G., Kiefer J.), Kolloid-Z., 1956, **147**, № 1-2, 62—65 (нем.)

В целях изучения пластичности глин исследованы адсорбция воды на каолините состава $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ и вязкость разбавленных глинистых суспензий в воде и в одно- и многоатомных спиртах. Показано, что плотность адсорбированной воды, определяемая пикнометрически с точностью до 0,2%, увеличивается с уменьшением содержания воды в глине и при ~2 *ммоль/г* достигает максим. значения 1,2 *г/см³*. В соответствии с изотермой давления паров этот эффект можно рассматривать как указание на образование поверхностного соединения с плотной упаковкой адсорбированного слоя, состоящего из нескольких молекулярных слоев. В результате изучения концентрационной (в пределах 0—3%) и температурной (20—50°) зависимости вязкости суспензий для всех т-р обнаружен острый максимум вязкости при конц-ии суспензии, равной 0,5%, нарушающий плавный ход кривой во всех остальных ее участках. При замене воды на спирты положение максимума смещается. Вблизи максимума наблюдается появление структурной вязкости. Эти эффекты объясняются авторами проявлением межмолекулярных сил, обусловливающих, при определенных условиях, стабильность дисперсной системы, состоящей из кристаллитов и адсорбционных оболочек вокруг них. Л. Э.

77814. Поверхностное явление — обращенные мыльные пузыри. Скуген (Inverted soap bubbles — a surface phenomenon. Skogen N.), Amer. J. Phys., 1956, **24**, № 4, 239—241 (англ.)

Обнаружено и качественно исследовано явление образования «обращенных мыльных пузырей» (ОМП) — капель мыльного р-ра в том же р-ре, не сливающихся с ним вследствие наличия тонкой пленки воздуха, разделяющей обе массы жидкости. Если капли р-ра наносить на поверхность жидкости, заставляя их падать с высоты нескольких *мм*, то они плавают некоторое время, не сливаясь с окружающим р-ром и лишь коалесцируя друг с другом. Если же р-р осторожно выливать струей из стакана, то он прони-

жает под поверхность и оказывается как бы в воздушном мешке, который, постепенно сокращаясь, принимает сферич. форму. Таким путем в р-рах различных мыл можно получить ОМП размером 2—20 *мм*, время существования которых равно 4—5 мин. Как и обычные мыльные пузыри, ОМП обнаруживают интерференционную окраску, указывающую на то, что толщина их воздушных прослоек ~1 μ. Объем и толщину этих прослоек можно также оценить, увеличивая добавкой соли плотность вливаемой в р-р жидкости и уравновешивая таким образом их плавучесть. Процессы разрушения ОМП и обычных пузырей имеют аналогичный характер. Последние, лопаясь, распадаются на множество мелких капель; ОМП, всплывая на поверхность р-ра, образуют при разрушении большое число мелких пузырьков воздуха. Ряд других свойств ОМП также сходен со свойствами обычных мыльных пузырей. А. Т.

77815. Метод сравнительного изучения пенообразующих веществ в водной среде. Вильяр, Сото (Método para el estudio comparativo de las sustancias espumantes en medio acuoso. Villar G. E., Soto M.), Bol. Fac. ingr. y agrimensura Montevideo, 1955, **6**, № 8, 219—230 (исп.)

Дается характеристика процесса пенообразования при вдувании воздуха в водн. р-р пенообразующих в-в (ПВ) и вводится понятие крит. конц-ии (КК) ПВ, при которой пенообразование не зависит от дальнейшего увеличения конц-ии ПВ в р-ре. Сравнение стабильности пен и свойств ПВ предлагается производить по фактору пенообразующей активности $K = v_f/v_a$, где v_f — объем образующейся пены при вдувании в р-р ПВ кол-ва воздуха v_a, и по кривым зависимости K от конц-ии в интервале от 0 до КК. Для определения K измеряется кол-во образующейся пены при вдувании воздуха в мерный цилиндр с р-ром ПВ через капилляр с калиброванным отверстием при постоянном давлении и скорости перемешивания р-ра. Описывается аппаратура и методика измерений. В. Щ.

77816. Методы химической идентификации микронных и субмикронных частиц. Лодж, Тафтс (Techniques for the chemical identification of micron and submicron particles. Lodge James P. Jr, Tufts Barbara J.), Tellus, 1956, **8**, № 2, 184—190 (англ.)

Обзор методов определения размеров и хим. природы частиц аэрозолей, разработанных в лаборатории Отдела метеорологии Чикагского университета. Рассмотрены методы: (а) улавливание частиц на поверхности желатины, содержащей реактив, реагирующий с в-вом частицы; (б) фильтрация аэрозоля через мембранный фильтр с последующей обработкой фильтра. В методах (а) и (б) образующиеся при р-ции пятна или скопления кристалликов измеряются под микроскопом и с помощью эмпирически найденных пересчетных коэфф. определяется размер частиц; методы пригодны до ~1 μ. Для идентификации меньших частиц порядка 50—1000 Å разработан метод термич. осаждения аэрозоля и его обработки на формваровой пленке на объектодержателе электронного микроскопа. И. С.

77817. Как образуются капли из пузырьков газа или пара.— (How drops are formed from gas or vapour bubbles.—), Chem. and Process Engng, 1955, **36**, № 3, 85—86 (англ.)

См. РЖХим, 1954, 49260.

77818. Влияние водяного пара, аммиака и сероводорода на убывание эффективности дыма иодида серебра под действием ультрафиолетовых лучей. Сано, Фукута (沃化銀煙の冰晶核としての安定度に及ぼす紫外線の照射並びに水蒸氣，アンモニア等の添加の影響．佐野棵，福田矩彦），氣象集誌 Кисё сюси, J. Meteorol. Soc. Japan, 1956, Ser. 2, **34**, № 1, 34—40 (япон.; рез. англ.)

Изучена скорость убывания под действием УФ-лучей способности дыма AgJ к образованию ледяных частиц. Дым, находившийся в камере емк. ~50 *л* с одной стенкой из полихлорвинила, облучался ртутной лампой. В камеру предварительно вводились пары H_2O, NH_3 или H_2S. Порции дыма время от времени впускались в охлаждаемый до —12° ящик; число образующихся льдинок сосчитывалось невооруженным глазом. Диаметры частиц дыма лежали в интервале 0,01—0,4 μ с максимумом на кривой распределения у 0,07 μ. Начальная конц-ия частиц AgJ выбиралась такой, чтобы получалось ~1000 льдинок в 1 *мл*. Установлено, что все указанные газы предохраняют частицы AgJ от дезактивирующего действия УФ-лучей, причем этот эффект возрастает с конц-ией газов. При обсуждении результатов опытов было учтено осаждение частиц на стенках и на дне камеры, а также коагуляция дыма. Измерениями адсорбции (А) водяного пара на порошке AgJ показано, что при относительной влажности $r < 60\%$ А ничтожна, при $r > 70\%$ А резко возрастает, и адсорбционная пленка достигает толщины в несколько десятков молекулярных диаметров. По мнению авторов, действие водяных паров, возможно, заключается в поглощении УФ-лучей или в удержании образующегося при фотолизе AgJ иода водяной пленкой. В случае NH_3 и H_2S эффект вызван, вероятно, образованием комплексов из AgJ и этих газов. Н. Ф.

См. также: раздел *Химия высокомолекулярных веществ.* **и рефераты** Структурно-механич. св-ва 80288, 80289. Детергенты 79855, 79858—79860. Полиэлектролиты 77690. Гели 80192, 80193. Аэрозоли 80439, 80441. Суспензии, эмульсии, пены 78595, 79488, 80291, 80448

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

77819. Пути развития неорганической химии. Тшебятовский (Drogi rozwoju chemii nieorganicznej. Trzebiatowski Włodzimierz), Kosmos (Polska), 1956, **B2**, № 1, 31—41 (польск.)

77820. Возрождение неорганической химии. Нюхольм (The renaissance of inorganic chemistry. Nyholm R. S.), Times Sci. Rev., 1956, № 20, 3—4 (англ.)

77821. Магнетизм и неорганическая химия. Нюхольм Р. С., Успехи химии, 1956, **25**, № 4, 517—544 См. РЖХим, 1954, 34001.

77822. Концентрирование радия из смеси сульфатов бария и радия фракционированным разложением комплекса с этилендиаминтетрауксусной кислотой (ЭДТА). Такэтацу (EDTA 錯鹽の分別分解によるバリウムーラジウム混合 硫酸鹽よりラジウムの濃縮 ・ 竹田律富次）, 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan., Pure Chem. Sec., 1954, **75**, № 11, 1139—1141 (япон.)

$BaSO_4$, осажденный из р-ра $BaCl_2$, содержащего Ra, р-ром $(NH_4)_2SO_4$, обрабатывают аммиачным р-ром динатриевой соли ЭДТА. При прибавлении к этому р-ру по каплям HCl постепенно выпадает $BaSO_4$, а Ra концентрируется в первом осадке. В этом случае степень концентрирования Ra больше, чем при простом осаждении $BaSO_4$ из р-ра $BaCl_2$.

Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 15, 10120. K. Jamasaki.

77823. Бериллий. Рейнбах (Beryllium. Reinbach R.), Techn. Mitt., 1956, **49**, № 7, 323—325; Vakuum-Technik, 1956, **5**, № 5, 100—103 (нем.)

XUM

Краткий обзор. Технич. применение Be и его сплавов. А. Н.

77824. Применение ионного обмена для извлечения урана из растворов карбонатного выщелачивания. **Шанкар Я., Бхатнагар Д. В., Мюрти Т. К. С.** В кн.: Химия ядерного горючего (Докл. ин. ученых на Междунар. конференции по мирному использованию атом. энергии, Женева, 1955). М., Госхимиздат, 1956, 112—124

Разработан метод извлечения и концентрирования U из разб. р-ров, содержащих свободный карбонат Na, путем сорбции сильноосновным анионитом амберлит IRA-400. U поглощается в форме комплексного аниона $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$. Емкость анионита по U снижается с уменьшением его содержания в р-ре (исследована область конц-ий 100—500 *мг* U_3O_8 в 1 *л*) и с повышением конц-ии Na_2CO_3 (от 1 до 100,0 *г/л*). Отмывка сорбированного U производилась 1,0 *М* р-ром $NaNO_3$, и конц-ия U в элюате достигала 25%. Установлено, что ванадат-, фосфат- и алюминат-анионы, которые могут присутствовать в заводских щелоках, не задерживаясь, уходят с фильтратом. Извлечение и очистка U из нитратного элюата легко может производиться путем экстракции $UO_2(NO_3)_2$ эфиром. Карбонатный р-р может быть многократно использован при повторных циклах с новыми партиями руды, а нитратный — для повторных элюирований. Содержащийся в последнем избыток $NaNO_3$ служит высаливающим агентом в процессе эфирной экстракции. В. А.

77825. К вопросу о существовании H_2O_4. **Пурмаль А. П.**, Ж. физ. химии, 1955, **29**, № 4, 744

Дискуссионная статья. См. РЖХим, 1955, 34244.

77826. О существовании высшей перекиси водорода. **Некрасов Л. И., Скороходов И. И.**, Ж. физ. химии, 1956, **30**, № 5, 1189—1190

Краткий обзор работ, посвященных вопросу о существовании H_2O_4. См. РЖХим, 1955, 11334, 34244; см. пред. реф. Библ. 17 назв. А. Н.

77827. К вопросу о получении перманганата кальция. **Ангелов И. И., Пятницкая Г. Н.**, Тр. Всес. н.-и. ин-та хим. реактивов, 1956, вып. 21, 96—101

Метод получения $Ca(MnO_4)_2 \cdot 4H_2O$ (**I**) основан на р-ции $KMnO_4$ (**II**) с H_2SiF_6 (**III**) с образованием осадка K_2SiF_6 (**IV**) и последующей нейтр-ции образовавшейся $HMnO_4$ (**V**) избытком $CaCO_3$. При добавлении теоретич. кол-ва 40—44%-ной **III** к нагретому до 40—50° **II**, осаждается только ~ 86% **IV**. Введение 100—200%-ного избытка **III** практически не сказывается на полноте осаждения **IV**. Для более полного осаждения **IV** р-ция между **II** и **III** должна выполняться при 15—20° в возможно меньшем объеме р-ра **II**. Целесообразно использовать р-р с весовым отношением **II** : H_2O = 1 : 5. В этих условиях получают ~15%-ную **V**. После отфильтровывания осадка **IV**, **V** нейтрализуют в фильтрате 15—20%-ным избытком $CaCO_3$, доводя pH р-ра до 5,65. Нейтрализованный р-р упаривают на водяной бане до появления сплошной пленки, выделившиеся при охлаждении кристаллы **I** растворяют в 5-кратном кол-ве воды и перекристаллизовывают при 15° для отделения примесей **II**. Выпавшие кристаллы **II** отфильтровывают и из фильтрата кристаллизуют чистый **I**. Выход **I** 90—95%. Н. П.

77828. Исследование осадка, полученного из хлорида кадмия в присутствии сегнетовой соли и щелочи. **Комлев О. И., Галанец З. Г.** (Дослідження осаду, одержаного з хлористого кадмію в присутності сегнетової солі і лугу. **Комлев О. И., Галанець З. Г.**), Наук. зап. Львівськ. ун-ту, 1955, **34**, 134—137 (укр.)

В результате рентгенографич. исследования (сопоставления дебаеграмм осадка и $Cd(OH)_2$), аналитич. данных и данных по произведению растворимости осадка, полученного при высоком значении pH из р-ра $CdCl_2$ в присутствии сегнетовой соли (Наук. зап. Львівськ. ун-ту, 1949, **13**), установлено, что этот осадок представляет собой не тартратное соединение Cd, а $Cd(OH)_2$. М. Г.

77829. К вопросу о получении чистого фтористого бора. **Винник М. И., Манелис Г. Б., Рябова Р. С., Танцырев Г. Д., Чирков Н. М.**, Ж. неорган. химии, 1956, **1**, № 4, 628—631

KBF_4 (**I**) получают из HF, H_3BO_3 и KOH (Неорганич. синтезы. Сб. 1, 1951). Для освобождения от Si, содержащегося в продажной HF, перед осаждением **I** из р-ра HBF_4 щелочью удаляют имеющуюся в р-ре H_2SiF_6 в виде Ba-соли, добавляя $BaCO_3$ и 10% от необходимого для нейтра-ции KOH. Разлагают смесь тонкоизмельченных **I** (1 моль) и $BaCl_2$ (0,5 моля) в реакторе из нержавеющей стали. Выдерживают 1 час при 200—250° в вакууме для высушивания, а затем нагревают до 600—650°, конденсируя выделяющийся BF_3 в ловушке, охлаждаемой жидким воздухом. Разгоняют BF_3 двукратным перемораживанием газа из ловушек при —100 и —101°. При разложении 1 моля **I** получаются 16—19 *л* BF_3 при 1 *атм*. Для окончательной очистки разгоняют BF_3 на низкотемпературной фракционной колонке с насадкой из нержавеющей стали, отбирая фракцию с т. кип. от —100 до —101°. Масс-спектральный анализ и ИК-спектр BF_3 показывают, что он содержит не более 0,2% SiF_4. И. С.

77830. Диметиламинометилборин. **Берг, Бун** (Dimethylaminomethylborine. **Burg Anton B. Boone James L.**), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 8, 1521—1522 (англ.)

Диметиламинометилборин $(CH_3)_2NBHCH_3$ (**I**) получен смешением $(CH_3BH_2)_2$ и $(CH_3)_2NH$ при —78° и отгонкой избытка одного из реагентов в вакууме. Т-ра плавления **I** равна от —136,4 до —136,2°, давление насыщ. пара, измеренное от —58,9 до —22,8°, выражается урнием $\lg p$ (*мм*) = $-1947/T + 1,75 \lg T - 0,009815\, T + 7,771$, экстраполированная нормальная т. кип. ~ 44° или 42°. При комнатной т-ре и 20 *мм* рт. ст. пар. **I** медленно (равновесие устанавливается в течение 25 дней) диспропорционируется: 2 **I** ⇄ $(CH_3)_2NB(CH_3)_2$ (**II**) + $(CH_3)_2NBH_2$ (**III**); смешение **II** и **III** приводит к образованию **I**. В паре **I** содержатся незначительные кол-ва димера диметиламинометилборина (**IV**), выделяющегося при охлаждении в виде жидкости, содержащей растворенный **I**. Чистый **IV** — бесцветное неустойчивое твердое в-во, плавящееся при т-ре выше комнатной; давление насыщ. пара **IV** при 0° равно ~ 1,2 *мм* и при 25° 3,5 *мм*. Из давления насыщ. пара равновесной жидкой смеси **I** и **IV** ($\lg p_{мм} = 8,124 - 1800/T$) выведено, что при 21,65; 29,48; 34,38 и 38,56° молярные доли **I** соответственно равны 0,266, 0,295, 0,311 и 0,343. И. Р.

77831. Температуры плавления антимонидов галлия и индия. **Беднарж, Шмироус** (Die Schmelzpunkte des Gallium- und Indiumantimonids. **Bednář Jan, Šmirous Karel**), Чехосл. физ. ж., 1955, **5**, № 4, 546 (нем.)

См. РЖХим, 1956, 35600.

77832. Содержание кислорода в палочках иодида титана. **Конц, Санто, Вальдхаузер** (Der Sauerstoffgehalt von Titain-Iodid-Stäben. **Koncz Stefan, Szántó Stefan, Waldhauser Helene**), Naturwissenschaften, 1955, **42**, № 12, 368—369 (нем.)

На основании результатов рентгенографич. исследования и спектрального анализа авторы пришли к выводу, что колебания твердости и электрич. характеристик Ti-палочек, полученных иодидным методом, обусловлены примесями кислорода в палочках иодида Ti. Д. К.

77833. К вопросу образования дитионата при действии сероводорода на раствор сульфита и бисульфита. **Яницкис И. В., Прокопчикас А. Ю.**,

XUM

Тр. Каунасск. политехн. ин-та, 1955, 3, 3—7 (рез. лит.)

При пропускании 30—50%-ного избытка H_2S через изолированный от воздуха и нагретый до 80° р-р Na_2SO_3 + + $NaHSO_3$ (1 : 1) с последующим отстаиванием при 7° в течение 3 суток, выделяются палочкообразные кристаллы $Na_2S_2O_6 \cdot 2H_2O$. Факт образования дитионата, согласующийся с ранее опубликованными данными (Зильберман Я. И., Фридман В. М., Ж. общей химии, 1940, 10, 347), авторы связывают с окислительными свойствами нестойкого продукта взаимодействия H_2S с ионами сернистой к-ты. При комнатной т-ре дитионат не образуется. Н. П.

77834. О несуществовании соединения $Fe_4(TiO_4)_3$. Берто, Дюриф (Sur la non-existence du composé $Fe_4(TiO_4)_3$. Bertaut E. F., Durif A.). Bull. Soc. franç. minéral. et cristallogr., 1956, 79, № 1—3, 176—177 (франц.)

Авторы отвергают возможность существования $Fe_4(TiO_4)_3$, о котором сообщалось ранее (Pouillard E., Ann. Chim. Phys., 1950, 12, 5, 164—214), и показывают, что данные цитированной работы в пределах ошибок опыта согласуются с предположением об образовании псевдобрукита Fe_2TiO_5 (I). I действительно получен при прокаливании смеси 2 Fe_2O_3 + 3 TiO_2 при 1200°. Н. П.

77835. К вопросу о получении карбонатов кальция, стронция и магния высокой степени чистоты. Ангелов И. И., Хаинсон С. И., Тр. Всес. н.-и. ин-та хим. реактивов, 1956, вып. 21, 93—95

Для получения очень чистых карбонатов щел.-зем. металлов из 20%-ных р-ров нитратов Ca, Mg или Sr с pH 4,5—5 осаждают Fe и тяжелые металлы (ТМ) действием $(NH_4)_2S$, через 2 суток отфильтровывают осадок и кипятят фильтрат до полного разложения избытка осадителя. Отфильтровав выпавший осадок S, производят дополнительную очистку от следов Fe и ТМ. Фильтрат подкисляют р-ром HNO_3 (уд. в. 1,14), окисляют Fe (2+) до Fe(3+) бромной водой, кипячением удаляют избыток окислителя, охлаждают и добавляют 25%-ный р-р NH_3 до pH 7,6, приливают насыщ. р-р $(NH_4)_2CO_3$, чтобы осадить 5% Ca или Sr и 7% Mg в виде карбонатов. Эти осадки во время их образования особенно эффективно сорбируют следы примесей, оставшиеся после предварительной очистки. Р-ры с осадками нагревают 20—30 мин. при 80°, отстаивают 2—3 часа и фильтруют через беззольные фильтры, освобожденные от железа. Из фильтрата насыщ. р-ром $(NH_4)_2CO_3$ осаждают основную фракцию карбонатов, промывают осадки водой, содержащей $\leqslant 1 \cdot 10^{-8}$ % Fe, до отрицательной р-ции на NO_3^- и сушат их при 100—110°. Полученные карбонаты содержали $4 \cdot 10^{-6}$ % Fe и $< 1 \cdot 10^{-5}$ % ТМ (и Mn). Н. П.

77836. Химия иона окиси азота NO^+. Зель (Die Chemie des Stickoxyd-Ions NO^+. Seel F.), Angew. Chem., 1956, 68, № 8, 272—284 (нем.; рез. англ., франц.)

Обзор. Библ. 156 назв. В. Ш.

77837. К химии конденсированных фосфатов. Тило (Zur Chemie der kondensierten Phosphate. Thilo Erich), Chem. Technik, 1956, 8, № 5, 251—258 (нем.)

Обзор. Библ. 17 назв. Н. П.

77838. Неорганическая химия. Сексадентатные адденды. Цутида, Накахара (無機化學・六座配位子・槌田龍太郎，中原昭次)，化學，Кагаку, Chemistry (Kyoto), 1955, 10, № 3, 1—5 (япон.)

Обзор за 1953 г. Библ. 16 назв. А. Н.

77839. Неорганическая химия. Исследования комплексных солей в Японии. Цутида (無機化學．わが國の錯鹽研究．槌田龍太郎)，化學, Кагаку, Chemistry (Japan), 1956, 11, № 3, 2—3 (япон.)

Обзор за 1954 г. Библ. 18 назв. В. Ш.

77840. Строение моноглутамата меди. Дас-Сарма (The structure of copper monoglutamate. Das Sarma Basudeb), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 5, 892—894 (англ.)

Взаимодействием р-ра $CuCl_2$ с глутаминовой к-той (I) и NaOH получено плохо растворимое в воде соединение, состав которого отвечает эмпирич. ф-ле $CuG \cdot 2H_2O$ (II), где G — кислотный остаток I. Сушкой II при 90° получено соединение $CuG \cdot 0,5H_2O$ (III), которому ранее (Pfeiffer P., Werner H., Z. physiol. Chem., 1937, 246, 212) приписывалось строение $Cu[CuG_2] \cdot H_2O$. Даже многочасовая сушка III в вакууме при 90° не обезвоживает его. При действии сухого NH_3 на III происходит замещение молекулы H_2O двумя молекулами NH_3 и образуется $[Cu(NH_3)G_2(NH_3)Cu]$. Изучение ИК-спектра III показало наличие в III прочно связанной координированной молекулы H_2O. Автор приходит к выводу, что III представляет собой 2-ядерный комплекс, в котором молекула H_2O служит мостиком. Каждый из двух G^{2-}, образует 5-членный цикл (связи с NH_2 и COO^-) с одним из атомов Cu и, кроме того, связывается группой COO^- с другим атомом, выполняя роль мостика. Действием I и Ba $(OH)_2$ на III получен $Ba[CuG_2] \cdot 4H_2O$ (IV), полностью обезвоживающийся при 90°. Аналогичным путем получен $Na_2[CuG_2]$ (V). Взаимодействием IV с $CoSO_4$ или $NiSO_4$ получены $Co[CuG_2]$ (VI) и $Ni[CuG_2]$ (VII). Соли IV—VII существенно отличаются от III хорошей растворимостью в воде, легкостью дегидратации, значительно большей электропроводностью р-ров. Смешением р-ров обезвоженных IV и $CuSO_4$ в тяжелой воде получен, по-видимому, III, содержащий D_2O вместо H_2O. Л. В.

77841. Ионизационные равновесия комплексов металлов в бензольных растворах. Часть II. Строение некоторых комплексов одновалентной меди. Буркин (Ionisation equilibria of metal coordination complexes in benzene solution. Part II. The structures of some cuprous complexes. Burkin A. R.), J. Chem. Soc., (1956, March, 538—541 англ.)

Комплексы галогенидов Cu (1+) эмпирич. состава $CuXA_2$, где X — галоген, а A — монодентатный адденд, могут существовать в формах соли $[CuA_4][CuX_2]$ и 2-ядерного комплекса $[A_2CuX_2CuA_2]$ в зависимости от природы р-рителя. Измерения электропроводности в бензольном р-ре подтвердили строение $[CuJ(AsCH_3(C_6H_5)_2)_3]$, $[CuJ$ (диарсин)$]_2$ (I), $[CuJ(C_{18}H_{37}NH_2)]$, $[CuBr(C_{12}H_{25}NH_2)_2]_2$ (II), где диарсин —o-$C_6H_4(As(CH_3)_2)_2$. Для $[Cu(As(C_6H_5)_2CH_3)_4]NO_3$ (III) электропроводность меньше ожидаемой для соли; после растворения III в петр. эфире, содержащем ацетон, и испарения получен III, являющийся неэлектролитом в C_6H_6. В отличие от I, проводящего ток только в $C_6H_5NO_2$, аналогичный бромид находится в виде [Cu(диарсин)$_2$]·$[CuBr_2]$ в обоих р-рителях. Мол. веса II в замерзающем C_6H_6 и кипящих C_6H_6 и гексане соответственно равны 1028, 445 и 650, что, вероятно, связано с распадом димера при нагревании на $[CuBr(C_{12}H_{25}NH_2)]_4$ и свободный амин. Рост электропроводности бензольного р-ра II во времени объяснен постепенным превращением в $[Cu(C_{12}H_{25}NH_2)_4] \cdot [CuBr_2]$. Часть I см. РЖХим, 1955, 16163. И. Р.

77842. Строение комплекса меди с салициловым альдегидом, полученного в аммиачной среде. Парьо, Лабей (Structure du complexe cuivrique obtenu avec l'aldéhyde salicylique en milieu ammoniacal. Pariaud Jean-Charles, Labeille Pierre), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 3, 429—432 (франц.)

Салициловый альдегид (I) образует с Cu^{2+} в щел. среде разные по составу комплексы, смотря по тому, достигнуто ли pH добавлением NaOH или NH_3. При добавлении NH_3 к смеси 1 моля $CuSO_4$ и 2 молей I в водно-спиртовой среде до pH 10 образуется осадок, которому часто приписывалось строение производного салицилимина. На основании аналитич. и термогравиметрич. данных авторы пришли к заключению, что комплекс представляет собой производное салицилгидрамида со строением

$C_6H_4(O)CH{=}N{\rightarrow}Cu{\leftarrow}N({-}CH{-}C_6H_4{-}O){=}CH(O)C_6H_4]_2Cu$

А. А.

77843. Физико-химическое исследование комплекса гистамина с фторидом серебра. Связь между вязкостью и светопоглощением в ультрафиолетовой области. Хатем (Étude physicochimique du complexe histamine-fluorure d'argent. Relation entre la viscosité et l'absorption dans l'ultraviolet. Hatem Simone), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 17, 2142—2145 (франц.)

Методом непрерывных изменений установлено, что комплекс гистамина с AgF имеет состав $[Ag(C_5H_9N_3)_2]F$ (**I**). В системе **I** — H_2O, по мере увеличения конц-ии **I**, имеет место постепенный переход от истинного р-ра к гелю. Исследованы вязкость и светопоглощение в УФ-области при разных конц-иях **I** в системе **I** — H_2O. В смесях, где конц-ия **I** составляет 0,0025 и 0,0050 *M*, комплекс, по-видимому, мономерен, а начиная с конц-ии 0,01 *M*, происходит полимеризация. При конц-иях от 0,01 *M* наблюдается рост вязкости и коэфф. экстинкции во времени. При дальнейшем увеличении конц-ии вязкость и коэфф. экстинкции резко возрастают. При конц-ии ~0,08 *M* система представляет собой прозрачный гель, а при большей конц-ии появляется опалесценция. Л. В.

77844. Константы образования комплексов иона кадмия и серусодержащих аминов. Берч, Фернелиус, Блок (Molarity quotients for the formation of complexes between cadmium ions and amines containing sulfur. Bertsch Charles R., Fernelius W. Conard, Block B. P.), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 3, 384 (англ.)

Из результатов потенциометрич. титрования с использованием описанного ранее метода (РЖХим, 1955, 34273, 37078) вычислены концентрационные константы равновесия *Q* для отдельных ступеней образования комплексов Cd^{2+} с серусодержащими аминами при 30° в 1 *M* KNO_3. Для комплексов $CH_3SCH_2CH_2NH_2$ (**I**), $S(CH_2CH_2NH_2)_2$ (**II**), и $(-CH_2SCH_2CH_2NH_2)_2$ (**III**) величины lg Q_1 и lg Q_2 соответственно равны 3,22 и 2,3; 5,47 и 3,52; 5,61 и 2,44. Сопоставление с величинами *Q* для несодержащих серы аминов подтверждает, что связь Cd с S менее прочна, чем с N. Для комплекса **II** с Zn^{2+} величины lg Q_1 и lg Q_2 равны 5,31 и 3,57; **I** и **III** образуют с Zn^{2+} осадки, что указывает на меньшую прочность комплексов их с Zn^{2+}, чем с Cd^{2+}, в то время как комплексы не содержащих S полиаминов с Zn более прочны, чем с Cd^{2+}. И. Р.

77845. Дициклопентадиенилолово. Фишер, Груберт (Di-cyclopentadienyl-zinn. Fischer E. O., Grubert H.), Z. Naturforsch., 1956, **11b**, № 7, 423—424 (нем.)

Взаимодействием в атмосфере N_2 6 *г* LiC_5H_5 с р-ром 8,6 *г* безводн. $SnCl_2$ в 70 *мл* абс. диметилформамида получено бесцветное кристаллич. в-во состава (по данным анализа) $Sn(C_5H_5)_2$ (**I**), выход 50—60%, т. пл. 104—105°. Соединение **I** лучше, чем $Pb(C_5H_5)_2$, растворимо в C_6H_6, $(C_2H_5)_2O$ и петр. эфире; разлагается на воздухе; устойчиво в холодной воде; в к-тах разлагается с выделением C_5H_5. Магнитная восприимчивость **I** при 293° (χ_M —128·10^{-6}) и дипольный момент (1,01 *D*) исключают для **I** пространственную конфигурацию, подобную $Fe(C_5H_5)_2$. Строение **I**, подобное строению $Sn(C_6H_5)_2$, подтверждается также быстрой р-цией **I** с ангидридом малеиновой к-ты в C_6H_6. М. П.

77846. О фторсодержащих соединениях элементов главной подгруппы V группы. II. Гексафторофосфат тетрахлорофосфония $[PCl_4]^+[PF_6]^-$. Кольдиц (Über fluorhaltige Verbindungen der Elemente der V. Hauptgruppe. II. Tetrachlorphosphonium-hexafluorophosphat, $(PCl_4)^+(PF_6)^-$. Kolditz Lothar), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1956, **284**, № 1—3, 144—152 (нем.)

$[PCl_4][PF_6]$ (**I**) получен в виде белого гигроскопич. микрокристаллич. осадка введением по каплям 29 *г* AsF_3 в р-р 46 *г* PCl_5 в 300 *мл* $AsCl_3$ при комнатной т-ре и наружном охлаждении; при избытке AsF_3 выделяется PF_5. Осадок **I** отсосан на фильтре, промыт $AsCl_3$ и продут сухим воздухом; выход теоретический. Т-ра субл. **I** 135° (разл.) При титровании **I** щелочью в присутствии тимолфталеина протекает р-ция **I** + 7 KOH → K_2HPO_4 + +4 KCl + KPF_6 + $3H_2O$; наличие PF_6 в р-ре подтверждено выделением KPF_6 и осаждением гексафторофосфата нитрона. **I** плохо растворим в $AsCl_3$, PCl_3 и $POCl_3$, хорошо растворим в CH_3CN. Молекулярная электропроводность **I** в CH_3CN при 30° равна 140 *ом*$^{-1}$ *см*^{2}*моль*$^{-1}$. В отличие от $[AsCl_4][AsF_6]$ (часть I, РЖХим, 1956, 22192), **I** реагирует с AsF_3 (медленно при 0°, быстро при нагревании): 3 **I** + 4 AsF_3 → $6PF_5$ + $4AsCl_3$. Порошкограммы **I** и $[AsCl_4][AsF_6]$ обладают некоторым сходством, но эти в-ва не изоморфны. И. Р.

77847. Спектрофотометрическое исследование комплекса ниобия с пирогаллолом. Ли, Прайс, Ланд (A spectrophotometric investigiation of the niobium pyrogallol complex. Lee Kil S., Price Edwin O., Land James E.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 7, 1325—1327 (англ.)

Спектрофотометрически с применением метода непрерывных изменений, логарифмич. анализа (Kingery, Hume, J. Amer. Chem. Soc., 1949, **71**, 2393) и видоизмененного метода молярных отношений (Yoe, Jones, Ind. Engin. Chem. Analyt. Ed., 1944, **16**, 111) исследованы р-ры желтого комплекса, образующегося при введении пирогаллола (**I**) в щел. р-р оксалатного комплекса Nb(5+). Установлено, что отношение **I** : Nb = 1; коэфф. экстинкции комплекса равен 2800 *л моль*$^{-1}$ *см*$^{-1}$. Константа образования комплекса из оксалатного комплекса и **I** при низких конц-иях **I** близка к 870. И. Р.

77848. О соединениях Mo (6+) с концентрированными соляной и серной кислотами. Шово (Sur les composés de Mo^{VI} et des acides chlorhydrique et sulfurique concentrés. Chauveau Françoise), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 17, 2154—2157 (франц.)

Из измерений оптич. плотности р-ров Mo (6+) в присутствии переменной конц-ии HCl и смесей HCl, $HClO_4$ и $NaClO_4$ найдено, что в 0,06 н. HCl Mo находится в виде $H_2Mo_4O_{13}$; при повышении конц-ии HCl сперва образуется $HMo_2O_6^+$, а затем протекает р-ция $HMo_2O_6^+ + 3H^+ + 4Cl^- \rightleftarrows 2MoO_2Cl_2 + 2H_2O$. При дальнейшем повышении конц-ии HCl образуется новый комплекс Mo. Аналогичным методом установлено, что при конц-иях H_2SO_4 от 1,5 до 8 *M* образуется комплекс $[MoO_3{\cdot}SO_4H_2]H^+$. И. Р.

77849. Соединения металлов с NN′-диариламидинами. Брэдли, Райт (Metal derivatives of NN′-diarylamidines. Bradley William, Wright Ian), J. Chem. Soc., 1956, March, 640—648 (англ.)

Нагреванием первичных аминов с этилортоформиатом или с этилизоформанилидами синтезирован ряд NN′-диарилформамидинов (ДАФ) общей ф-лы RNHCH = NR′. Выделены соединения (в скобках указаны т. пл.) со следующими R = R′: *n*-$C_6H_4C(CH_3)_3$ (**I**) (163°), *n*-C_6H_4O-*н*-C_4H_9 (**II**) (98—99°), *o*-$C_6H_4NO_2$ (161°), *n*-$C_6H_4COCH_3$ (**III**) (172°), *n*-$C_6H_4SO_2CH_3$ (218—221°), *n*-$C_6H_4COOC_2H_5$ (**IV**) (191°), 2-флуоренил (253—254°), 2-флуоренонил (**V**) (264—265°), 5-хинолил (**VI**) (203°) и соединение с R = 2-антрахинонил, R′ = C_6H_5 (235—236°). Внутрикомплексные соединения Cu с ДАФ получены: а) нагреванием р-ра ДАФ в спирте или $C_6H_5NO_2$ с $Cu(OOCCH_3)_2$; б) смешением р-ров CuCl и ДАФ в пиридине (Py). В комплексах Cu замещает атом H, связанный с N; они имеют состав $Cu(RN)_2CH$; т. пл. (разл.) их для ряда R равны: C_6H_5 (**VII**) (310°), *n*-$C_6H_4OCH_3$ (**VIII**) (269—270°, без разл.), *o*-C_6H_4Cl (287°), *n*-$C_6H_4CH_3$ (**IX**) (330—332°), **I** (397°, разл. с 350°),

n-$C_6H_4OC_2H_5$ (**X**) (220°), **II** (163°), *n*-C_6H_4Cl (318—320°), *n*-$C_6H_4NO_2$ (**XI**) (выше 400°), **III** (разл., не плавясь, выше 350°), **IV** (320°), *n*-$C_6H_4N_2C_6H_5$ (336—338°), **VI** (235°); не определены т-ры разл. для комплексов с R = **V** и R = 2-антрил. Смешиванием р-ров CH_3COOAg в Ру с р-рами ДАФ в Ру получены внутрикомплексные соединения $Ag(RN)_2CH$ со следующими R (в скобках т. пл. (разл.)): **VII** (260°), **VIII** (205°), **X** (215°), **II** (185°), **XI** (318°), **III** (не определена), 2-антрахинонил (не определена); они значительно лучше растворимы в органич. р-рителях, чем комплексы Cu (1 +) и нечувствительны к свету. Комплексы Ag (1 +) и Cu (1 +) с ДАФ устойчивы к воде и водн. NH_3, а также к водн. NH_3 + + NH_4Cl. Комплексы Ag (1 +) и Cu (1 +) с R = **II** и комплекс Ag (1 +) с R = **VIII** тетрамерны в кипящем C_6H_6 и, вероятно, образуют циклы. Получены также комплексы Cu (RN) (R′N) CH, где R = **XI** и R′ = **VII** (т. пл. > 300°), и R = 2-антрахинонил, а R′ = **VII** (фиолетовый порошок), а также Ag (RN) (R′N) CH с R = **XI** и R′ = **VII** (т. пл. 264—265°). Испарением в вакууме смесей метанольных р-ров $Cu(OOCCH_3)_2$ и NN′-дифенилформамидина (**XII**) или NN′-ди-*n*-толилформамидина (**XIII**) получены растворимые в C_6H_6 и неустойчивые в воде зеленые комплексы (RNHCH = = NR)$_2$ Cu $(OOCCH_3)_2$, где R = **VII** или **IX**. При введении р-ра CH_3OK в CH_3OH в горячий р-р $Cu(OOCCH_3)_2$ и NN′-ди-*n*-нитрофенилформамидина в Ру, выпадает осадок, перекристаллизация которого из Ру приводит к получению сине-фиолетовых ромбич. табличек (RN = CHNR) Cu $(Py)_4$ (RNCH = NR) (**XIV**), где R = **XI**. Аналогично получен идентичный по составу комплекс Ni — гексагональные сине-фиолетовые (в проходящем свете рубиновые) призмы (**XV**). **XIV** получен и при кипячении р-ра $Cu(RN)_2CH$, где R = **XI**, в Ру. При 120° в течение 144 час. **XIV** теряет 2 Ру. Комплекс **XV** легко разлагается водой и разб. к-тами или NH_3; разб. щелочь вытесняет из него Ру. При кипячении **XIII** с $Hg(OOCCH_3)_2$ получен комплекс $C_{15}H_{14}N_2Hg$, нерастворимый в воде, т. разл. 320°. NN′-ди-(N-фенилформимидоил)бензидин образует с р-ром CuCl в Ру комплекс $C_{26}H_{20}N_4Cu_2$. NN′-ди-*n*-нитрофенилацетамидин и NN′-ди-2-антрахинонилацетамидин образуют комплексы с Cu (1 +), но не с Ag (1 +). *n*-Нитро-NN′-дифенилбензамидин образует при кипячении с Cu и $C_6H_5NO_2$ комплекс Cu (1 +), коричневые иглы $C_{19}H_{13}O_4N_4Cu$. Р-р дианила глутаконового альдегида в Ру образует с р-ром CuCl в Ру в присутствии CH_3OH и CH_3OK осадок $C_{17}H_{15}N_2Cu$, т. разл. 175°; из ди-*n*-хлоранила глутаконового альдегида аналогично получен $C_{17}H_{13}N_2Cl_2Cu$. Дианил ацетилацетона осаждает из водно-аммиачного р-ра $Cu(OOCCH_3)_2$ черный осадок комплекса Cu (2 +), $C_{34}H_{34}N_4Cu$, т. пл. 157—158°. 2-*n*-нитроанилинохинолин образует при кипячении с Cu и $C_6H_5NO_2$ желтый комплекс Cu (1 +), $C_{15}H_{10}O_2N_3Cu$. И. Р.

77850. Изороданонитро- и изороданогалогено-*бис*-диметилглиоксимокобальтикислоты. Аблов А. В., Самусь Н. М., Попов М. С., Докл. АН СССР, 1956, **106**, № 4, 665—668

При нагревании $[CoH_2O(DH)_2NO_2]$ (**I**) (DH — остаток диметилглиоксима) образуется темно-коричневый р-р, из которого после добавления NH_3 до слабощел. р-ции выпадают желто-коричневые кристаллы $[CoH_2O(DH)_2NCS]\cdot$ $\cdot H_2O$ (**II**). Авторами было выдвинуто предположение, что по аналогии с р-цией **I** с галогеноводородными к-тами (РЖХим, 1955, 21001) молекула H_2O замещается на NCS-группу с образованием промежуточного аниона $[Co(DH)_2NO_2(NCS)]^-$, который далее переходит в **II** по схеме (*1*). Правильность этого предположения подтвердилась тем, что из темно-коричневого р-ра, полученного нагреванием **I** с KSCN, были выделены комплексные соли $[CoPy_2(DH)_2][Co(DH)_2NCS(NO_2)]$ (желтые 6-угольные призмы) и $[Co(o\text{-}H_2NC_6H_4CH_3)_2(DH)_2][Co(DH)_2(NCS)NO_2]$ (светло-коричневые 4-угольные пластинки). При подкислении коричневого р-ра до pH 2—3 выделилась изороданонитрокислота $H[Co(DH)_2NO_2(NCS)]\cdot H_2O$ (**III**), 4-угольные красные призмы, хорошо растворимые в спирте. При обливании водой или разб. р-ром NH_3 при комнатной т-ре

$$\left[DH\ \overset{NO_2}{\underset{H_2O}{\square}}\ DH\right] \xrightarrow{NCS^-} \left[DH\ \overset{NO_2}{\underset{NCS}{\square}}\ DH\right]^- \xrightarrow{H_2O} \left[DH\ \overset{H_2O}{\underset{NCS}{\square}}\ DH\right] + NO_2^- \quad (1)$$

III переходит в **II**. При действии на **II** конц. HCl или HBr при нагревании молекула H_2O замещается на HCl или соответственно HBr. Полученные в-ва имеют состав: $H[Co(DH)_2(NCS)Cl]H_2O$ (**IV**) — желто-коричневый мелкокристаллич. порошок; $H[Co(DH)_2(NCS)Br]H_2O$ (**V**) — темно-красные мелкие октаэдры. **IV** и **V** полностью разлагаются водой с образованием **II**. Гидратация **IV** и **V** происходит значительно легче, чем гидратация нитрогалогено-*бис*-диметилглиоксимокобальтикислот. Это дает повод предположить, что в диоксиминах Co по *транс*-активности роданогруппа предшествует нитрогруппе. А. А.

77851. Влияние координации на некоторые аналоги имидазола. Харкинс, Фрейсер (The effect of coördination on some imidazole analogs. Harkins Thomas S., Freiser Henry), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 6, 1143—1146 (англ.)

2-(2-пиридил)-бензимидазол (А) и 2-(2-пиридил)-имидазолин (Б), рекомендуемые для колориметрич. определения Fe (2 +) (РЖХим, 1954, 5(215), образуют комплексы и с рядом других ионов. Мало растворимы $[CoA_3]J_2$, $[CuA_2]Br_2$, $[NiБ_3]J_2$, $[CoБ_3]J_2$, $[CuБ_2](ClO_4)_2$. Из кривых потенциометрич. титрования щелочью в водно-диоксановых р-рах (50 об. % воды) выведены логарифмы констант образования комплексов Б в этом р-рителе при 25°: Cu^{2+} lg K_2 6,8; Ni^{2+} lg K_1 7,5, lg K_2 6,6, lg K_3 5,9; Co^{2+} lg K_1 6,4, lg K_2 5,6, lg K_3 4,8; Zn^{2+} lg K_1 6,0, lg K_2 5,0; Mn^{2+} lg K_1 3,9; данные мало точны, так как образование комплексов протекает при высоких pH, в области гидролиза ионов металлов. При титровании щелочью смесей перхлоратов тех же металлов, $HClO_4$ и А, обнаружена кислотная диссоциация иминного водорода координированного А, степень которой зависит от природы металла; pH полунейтрализации комплексов А с разными ионами приблизительно линейно связаны с величинами lg K_1 и lg K_2 для комплексов с Б. Рост кислотных свойств обнаружен и при титровании водн. р-ров имидазола в присутствии ионов металлов. И. Р.

77852. Ионообменное исследование диссоциации CoC_2O_4. Князев Г. А., Фомин В. В., Захаров-Нарциссов О. И., Ж. неорган. химии, 1956, **1**, № 2, 342—344

При помощи обмена на катионите СБС с использованием Co^{60} исследованы оксалатные комплексы кобальта. Сделано предположение, что образуется только один комплексный анион $Co(C_2O_4)_x^{2-2x}$. Найдено, что $x = 1$. Константа устойчивости CoC_2O_4 равна $(3{,}1 \pm \pm 0{,}4)\cdot 10^4$. При помощи найденной константы, пользуясь литературными данными по растворимости CoC_2O_4 в воде и р-рах $K_2C_2O_4$, показано, что CoC_2O_4 в водн. р-ре диссоциирован на 37,5%. Произведение растворимости $[Co^{2+}][C_2O_4^{2-}] = 2{,}4\cdot 10^{-9}$. При достаточно большой конц-ии $K_2C_2O_4$ в р-ре образуется ион $Co(C_2O_4)_2^{2-}$, константа устойчивости которого равна $4{,}4\cdot 10^6$. А. А.

77853. Внешнесферная ассоциация сульфат-иона с трехзарядными положительными амминкобальти-ионами. Пози, Таубе (The outer sphere association of sulfate ion with tripositive cobaltammine ions. Posey

Franz A., Taube Henry), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 1, 15—20 (англ.)

Мгновенное изменение оптич. плотности в УФ-области, наблюдающееся при введении ионов SO_4^{2-} в р-ры, содержащие ионы M, где $M = Co(NH_3)_6^{3+}$ (**I**) или $Co(NH_3)_5H_2O^{3+}$ (**II**), объяснено внешнесферной ассоциацией $M + SO_4^{2-} = M \cdot SO_4^{2-}$. Вычисленные из данных спектрофотометрич. измерений значения $K = [M \cdot SO_4^{2-}]/[M][SO_4^{2-}]$ (*л/моль*) не зависят от изменения длины волны от 235 до 255 *мμ* и зависят от ионной силы μ в согласии с теорией Дебая — Гюккеля. Для образования внешнесферного комплекса **I** с SO_4^{2-} при $\mu = 0$ и 25° значения $\Delta F^\circ = -4{,}53$, $\Delta H^\circ = 0{,}40$ *ккал/моль* и $\Delta S^\circ = 16{,}6$ энтр. ед. Для ассоциации **II** с SO_4^{2-} при 25° $\Delta F^\circ = -4{,}47$ *ккал/моль*; значения ΔH° (близко к нулю) и ΔS° ($\sim 16{,}4$) недостаточно надежны. Для **II** наблюдается второе равновесие, изученное определением экстинкции при 560 *мμ*: $Co(NH_3)_5SO_4^{+} + H_2O = Co(NH_3)_5H_2O^{3+}SO_4^{2-}$ (**III**); для него K в 1 M $NaClO_4$ ($\mu = 1{,}05$) равно 0,90 при 25° и 0,60 при 44,5°; при 25° $\Delta H = -3{,}95$ *ккал/моль* и $\Delta S = -13{,}0$ энтр. ед. Для образования **III** из свободных ионов при 25° в 1 M $NaClO_4$ $\Delta H = -0{,}3$ *ккал/моль* и $\Delta S = 3{,}3$ энтр. ед. Полученные данные сопоставлены с известными литературными данными о внешнесферной ассоциации в ряде других случаев. И. Р.

77854. **Исследование координационной связи. IV. Механизм образования и диссоциации *трис*-2,2′-дипиридилового комплекса двухвалентного железа. Крумхольц** (Studies on the coördinate bond. IV. The mechanism of formation and of dissociation of the tris-(2,2′-dipyridyl)-iron (II) complex. Krumholz P.), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 1, 87—91 (англ.)

Из измерений конц-ий $Fe\,Dipy_3^{2+}$ — (Dipy—2,2′-дипиридил) в р-рах HCl и LiCl постоянной ионной силы $\mu = 2{,}2$ при 25°, содержащих известные начальные конц-ии Fe^{2+} и Dipy, вычислены произведения констант равновесия $K = K^3_{H\,Dipy} \cdot K_{Fe\,Dipy_3}$, где $K_{H\,Dipy}$ — константа диссоциации $H\,Dipy^+$ а $K_{Fe\,Dipy_3}$ — полная константа диссоциации $Fe\,Dipy_3^{2+}$. Более постоянные значения K вычисляются при учете образования H_2Dipy^{2+} ($K_{H_2Dipy} = 1{,}4 \pm 0{,}3$); возможность образования высоких конц-ий $Fe\,Dipy_3H^{3+}$ исключается результатами этих измерений. Измеренные в р-рах высокой кислотности (до 2,2 M HCl) скорость образования и разложения $Fe\,Dipy_3^{2+}$ одинаковым образом зависят от конц-ии H^{3+}. Полученные данные указывают на неверность принятого ранее (Nature, 1949, **163**, 724) механизма р-ции. Автор считает правильным иной (РЖХим, 1955, 31447) механизм р-ции; $Fe\,Dipy_3H^{3+}$ образуется как промежуточное соединение, находящееся в стационарной очень низкой конц-ии. Часть III, РЖХим, 1956, 21697. И. К.

77855. **Об экстрагируемых галогеноидных комплексах тяжелых металлов. Циглер, Глемзер** (Über extrahierbare Halogenoidkomplexe der Schwermetalle. Ziegler Max, Glemser O.), Angew. Chem., 1956, **68**, № 12, 411 (нем.)

Роданиды, цианаты, азиды и подобные соединения (называемые авторами галогеноидами) ряда тяжелых металлов (напр. Fe^{3+}, Cu^{2+}, Pd^{2+}, UO_2^{2+}, Cr^{3+}, Rh^{3+}, Ru^{3+}) в водн. кислых, нейтр. или слабощел. р-рах образуют жидкие или кристаллич. труднорастворимые соединения с первичными, вторичными и третичными аминами. Образование этих соединений может быть использовано для препаративных и аналитич. целей. Так, при прибавлении к кислому р-ру $Co(NO_3)_2$ р-ра KSCN (или KCNO) и три-*н*-бутиламина (или три-*н*-амиламина, или три-*н*-октиламина) и встряхивании р-р окрашивается в синий цвет. После отстаивания образуется 3 слоя: водн. фаза, не содержащая Co, синий р-р с галогеноидом Co и бесцветная фаза с непрореагировавшим амином. Р-ция весьма чувствительна: экстрагируется 1 *μг* Co при предельном разведении 1 : 1 000 000. В присутствии NaF или $Na_2S_2O_3$ р-ция специфична для Co. И. С.

77856. **Комплексообразование в бинарных расплавленных солях. Антипин Л. Н.**, Успехи химии, 1956, **25**, № 5, 632—642

Обзор. Библ. 38 назв. В. Ш.

77857. **О синтезе некоторых минералов скарнов из порошкообразных компонентов. Ягич** (Über die Synthese einiger Skarnminerale aus den pulverförmigen Komponenten. Jagitsch Robert), Arkiv. kemi, 1956, **9**, № 4, 319—325 (нем.)

Синтезированы диопсид, андрадит и уваровит и изучена их устойчивость. Синтезированные гранаты содержали связанную воду, которая при высокой т-ре могла быть удалена. В. Ш.

77858. **Осаждение металлов из растворов солей восстановлением водородом. Шауфельбергер** (Precipitation of metal from salt solution by reduction with hydrogen. Schaufelberger F. A.), Mining Engng, 1956, **8**, № 5, 539—548 (англ.)

Обзор. Библ. 34 назв. В. Ш.

77859. **Аммонолиз трииодида бора в жидком аммиаке. Мак-Дауэлл, Кинан** (The ammonolysis of boron triiodide in liquid ammonia. McDowell W. J., Keenan C. W.), J. Amer. Soc., 1956, **78**, № 10, 2069 (англ.)

BJ_3 энергично реагирует с жидким NH_3 с образованием хлопьевидного белого осадка имида бора по ур-нию: $2BJ_3 + 9NH_3 \rightarrow B_2(NH)_3 + 6NH_4J$. Имид бора не реагирует с р-ром K в жидком NH_3 при —33 и 25°. И. С.

77860. **Изучение дегидратации и регидратации дикальцийфосфата с помощью инфракрасной спектроскопии. Леконт, Булле, Лан-Дюпон** (Étude par spectroscopie infrarouge de la déshydratation et de la réhydratation du phosphate bicalcique. Lecomte Jean, Boullé André, Lang-Dupont Marcelle), C. r. Acad. sci., 1955, **241**, № 25, 1927—1929 (франц.)

В развитие предыдущей работы (РЖХим, 1956, 18986) проведено спектроскопич., рентгенографич. и термогравиметрич. исследование дегидратации $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ (**I**) и регидратации $CaHPO_4$ (**II**). Найдено, что в ИК-спектре **I** присутствует частота 663 *см*$^{-1}$, исчезающая по мере дегидратации. При обратном процессе эта частота вновь не появляется. Аналогично ведет себя дублет 3488, 3522 *см*$^{-1}$. Наблюдаемый в последней области дублет 3158, 3268 *см*$^{-1}$ восстанавливает интенсивность при регидратации **II**. Это указывает на присутствие в **I** двух типов молекул H_2O: 1) входящих в состав кристаллич. решетки (663, 3488, 3522 *см*$^{-1}$) и 2) иных, характеризующихся частотами 3158, 3268 *см*$^{-1}$. Полученные результаты совпадают с термогравиметрич. данными. Ю. Е.

77861. **Реакция между роданом и азид-ионами. Гофман-Банг** (The reaction between thiocyanogen and azide ions. Hofman-Bang N.), Acta chem. scand., 1956, **10**, № 2, 340 (англ.)

Родан в р-ре CCl_4 реагирует с азид-ионами по р-ции $(SCN)_2 + 2N_3^- \rightarrow 2SCN^- + 3N_2$. Автор полагает, что эта р-ция катализируется роданом и ионами SCN^-. В. П.

77862. **Поведение урана и некоторых других веществ в фторирующих реагентах. Стейн, Вогел** (Behavior of uranium and other selected materials in fluorinating reagents. Stein Lawrence, Vogel R. C.), Industr. and Engng Chem., 1956, **48**, № 3, Part 1, 418—421 (англ.)

Твердый U экзотермически реагирует с жидкими BrF_3(**I**),

XUM

BrF_5 (II) и ClF_3 (III) по ур-ниям: U + 2 I → UF_6 + Br_2 (50—125°); U + 3 II → UF_6 + 3 I (50—75°) и U + + 3 III → UF_6 + $ClF_{газ}$ (25—75°). В специально сконструированном приборе качественно изучен характер р-ций U, Th и ряда других в-в с I, II, III и F_2 (IV). В жидких I—III даже при т-рах, превышающих нормальную т. кип., U растворяется спокойно в связи с значительным теплоотводом; Br_2 и UF_6 (последний несколько сильнее) ускоряют растворение U в I. Если U сперва покрыт слоем I, а затем приводится в контакт с паром I при т-ре не ниже 150°, то через 1—2 мин. он загорается. Т. воспл. U, не смоченного жидкими фторидами галогенов, в парах I, II и III и в IV соответственно равны 190, 225, 205 и 260°. Th, Al, Cu, Fe и Mg устойчивы к действию I — IV до 410°. Pt легко растворяется в горячем жидком I. Zr незначительно реагирует с жидкими I и II, но корродирует в их парах; он загорается в паре III и в IV при 340°. Флуоротен загорается в паре III и IV (при 275 и 330°), но устойчив в парах I и II по крайней мере до 125°. Тефлон не реагирует заметно ниже 200°. Выполненные из Ni, монель-металла и инконеля части прибора были устойчивы при всех опытах, кварцевое окошко постепенно разрушалось в течение ряда опытов. И. Р.

77863 К. Справочник Гмелина по неорганической химии. Изд. 8-е, перераб. Селен. Сист. № 10. Часть А, вып. 3. Селеновый выпрямитель. Селеновый фотоэлемент (Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. 8. völlig neu bearb. Aufl., Selen, System-Nummer 10, Teil/A-Lfg. 3., Selengleichrichter. Selenphotoelement. Weinheim, Verl. Chemie, G.m.b.H., 1953, S. I-XVII, 415—598) (нем.)

77864 К. Химия бериллия. Блешинский С. В., Абрамова В. Ф., Дружинин И. Г., Винер Л. Р., Сургай В. Т. Фрунзе, АН КиргССР, 1955, 201 стр., илл., 10 р. 45 к.

77865 К. Неорганическая химия. Т. 2. Малатеста, Сакко (Chimica inorganica. Vol. 2. Malatesta L., Sacco A. Milano, Univ. studi di Milano, 1955, 581—1068 p.) (итал.)

77866 К. Неорганическая химия. Т. 4. Цинк, кадмий, ртуть, скандий, иттрий и лантаниды. Снид (Comprehensive inorganic chemistry. Vol. 4. Zinc, cadmium and mercury, scandium, yttrium, and the lanthanide series. Eds. Sneed Mayce Cannon et al. Van Nostrand, 1955, 193 pp., ill., 5 doll.) (англ.)

77867 Д. Реакции обмена между *трис*-(2,2′-дипиридил)-осмо- и -осми-ионами и *трис*-(1,10-фенантролин)-ферро- и -ферри-ионами. Эйклер (Exchange reactions between tris(2,2′-dipyridyl) osmium (II) and (III) ions and tris (1,10-phenanthroline) iron (II) and (III) ions. Eichler Eugene. Doct. diss., Washington Univ., 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 5, 718 (англ.)

Связанный с переносом электрона обмен между $Os(Dipy)_3^{2+}$ (I) и $Os(Dipy)_3^{3+}$ (II), а также между $Fe(Phen)_3^{2+}$ III и $Fe(Phen)_3^{3+}$(IV), где Dipy — 2,2′-дипиридил, а Phen — 1,10-фенантролин, изучен в водн. р-рах. При применении изотопного метода во всех случаях наблюден обмен почти на 100%; если принять, что процесс подчиняется закону р-ции 2-го порядка и учесть роль обмена во время разделения, то константа скорости k (*л моль*$^{-1}$ *сек*$^{-1}$) при 0° $> 10^4$. Определенная с помощью измерений оптич. активности k для р-ции I и II $> \sim 10^3$, что противоречит прежним данным (Dwyer, Gyarfas, Nature, 1950, **166**, 481). Определенная тем же методом k для р-ции III и IV $> \sim 2 \cdot 10^2$. Окислительно-восстановительная р-ция между I и IV быстро протекает как между рацемич. смесями, так и между оптически активными формами; крайне быстры и р-ции I и $Fe(Dipy)_3^{3+}$, I и $Ru(Dipy)_3^{3+}$ (V), III и V; если они являются р-циями 2-го порядка, то $k > 3 \cdot 10^6$ при 0°. Р-ции обмена I и II и III и IV протекают, по крайней мере, столь же быстро, как р-ции между MnO_4^{2-} и MnO_4^- или $Fe(CN)_6^{4-}$ и $Fe(CN)_6^{3-}$. Р-ции между положительно заряженными комплексными ионами протекают значительно быстрее, чем между отрицательно заряженными. И. Р.

77868 Д. Исследование координационных соединений алкилзамещенных фосфинов и аминов. Изучение синтеза алкилфосфинов. Йок III (A study of coordination compounds of alkyl substituted phosphines and amines. Studies in the synthesis of alkylphosphines. Yoke III John Thomas. Doct. diss., Univ. Michigan, 1954), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 10, 1720—1721 (англ.)

77869 Д. Исследование восстановления соединений циркония и гафния. Ледди (A study of the reduced states of zirconium and hafnium. Leddy James Jerome. Doct. diss., Univ. Wisconsin, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 12, 2404 (англ.)

77870 Д. Изучение редкоземельных элементов. Некоторые исследования внутрикомплексных соединений. Гуйаш (Observations on the rare earths: some studies involving chelate compounds. Gulyas Elsie. Doct diss., Univ. Illinois, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 11, 2004—2005 (англ.)

См. также: Элементы и простые в-ва 77292, 77293. Строение и св-ва молекул и кристаллов 77288, 77294, 77296, 77350—77352, 77354—77356, 77358—77360, 77363—77365, 77367—77373, 77511. Кинетика и механизмы неорг. р-ций 77572, 77575, 77591—77596. Комплексные соед. 77295, 77362, 77377, 77555, 77556, 77605, 77685, 77789, 78010, 78377, 78385, 78392, 78444. Др. вопр. 78393, 78641, 78648, 78652.

КОСМОХИМИЯ. ГЕОХИМИЯ. ГИДРОХИМИЯ

77871. Сравнительное экологическое изучение химии планетных атмосфер. Страгхолд (Comparative ecological study of the chemistry of the planetary atmospheres. Strughold H.), J. Aviat. Med., 1953, **24**, № 5, 393—399, 464 (англ.)

См. РЖАстр., 1955, 3977.

77872. Возраст метеоритов. Сингер (The age of meteorites. Philosophical Society, 1399th, Meeting, November 5, 1954. Singer S. F.), J. Wash. Acad. Sci., 1956, **46**, № 4, 134—135 (англ.)

Определение возраста метеоритов гелиевым методом дает завышенные результаты вследствие воздействия космич. лучей: первичные фотоны и вторичные мезоны выбивают α-частицы из ядра Fe. Так, напр., полученный возраст метеорита в 8 биллионов лет является следствием того, что практически весь гелий, 31% которого содержится в форме He^3, образован в результате космич. активации. Р. Х.

77873. Образование Be^7 в атмосфере. Крукшанк, Коупер, Граммитт (Production of Be^7 in the atmosphere. Cruikshank A. J., Cowper G., Grummitt W. E.), Canad. J. Chem., 1956, **34**, № 3, 214—219 (англ.)

Исследовано 32 образца воздуха, собранных в тече-

ние 14 месяцев в четырех точках, расположенных на большом расстоянии друг от друга, севернее широты 55°. Объем образца, равный 10^7—10^8 *л*, пропускался через эффективные бумажные фильтры, задерживающие всю массу атмосферной пыли. Фильтры озолялись при 500° и определялась конц-ия Be^7 и Ce^{144} с помощью добавления неактивных носителей. Be^7 образуется естественно под действием космич. излучения по р-ции типа $N^{14}(p, 2\alpha)Be^7$. Показано влияние осадков на изменение конц-ии Be^7 в атмосфере. Скорость образования Be^7 в северных широтах составляет 2300 *атом/см² день*. Р. Х.

77874. **Данные по содержанию CO_2 для Скандинавских стран в 1) сентябре — декабре 1955 г., 2) декабре 1955 г. — январе 1956 г.** — (CO_2-values 1) Sept.— Dec. 1955; 2) Dec. 1955 — Jan. 1956 in Scandinavia.—), Tellus, 1956, **8**, № 1, 114; № 2, 286 (англ.)

Сводная таблица значений, определенных по методу, описанному ранее (РЖХим, 1956, 19560). В. Ш.

77875. **Задачи и методы исследования геохимии географических ландшафтов. Глазовская М. А.**, Вест. Моск. ун-та, 1956, № 3, 19—29

77876. **Сообщение о работе геохимиков в США. Фудзивара** (米國地球化學界の二三の見聞. 藤原鎮男), 化學の領域, Кагаку-но рёики, J. Japan. Chem., 1956, **10**, № 3, 18—21 (япон.)

77877. **Успехи геохимии в Японии. Ямасаки** (地球化學. 主として日本の業績について. 山崎一雄). 化學の領域, Кагаку-но рёики, J. Japan Chem., 1956, **10**, № 4, 11—18 (япон.)

Обзор. Библ. 200 назв. В. Ш.

77878. **Политипизм глинистых и слюдистых минералов. Амеликс, Декейзер** (Le polytypisme des minéraux micacés et argileux. Amelinckx S., Dekeyser W.), Compt. rend. rech. I. R. S. I. A., 1955, № 14, 47—71 (франц.; рез. флам., англ.)

Рассмотрен частный случай полиморфизма — политипизм в отношении слюд и минералов группы каолинита и хлорита. Показано, что явление политипизма может быть объяснено на основе теории Франка. Предложена определенная символика для выражения политипизма слюд и хлоритов. Л. Б.

77879. **Слюдистые и глинистые минералы и их определение. Декейзер, Хёбеке** (Les minéraux micacés et argileux et leur détermination. Dekeyser W., Hoebeke F.), Compt. rend. rech. I. R. S. I. A., 1955, № 14, 9—45 (франц.; рез. флам., англ.)

Излагаются основные принципы структурного строения силикатов. Описаны наиболее важные минералы. Кратко рассмотрены основные современные методы определения слоистых минералов: ренгенографический и дифференциально-термический анализы. Л. Б.

77880. **Частота распределения концентраций элементов в породах. Обри** (Frequency distribution of the concentrations of elements in rocks. Aubrey K. V.), Nature, 1954, **174**, № 4420, 141—142 (англ.)

См. также РЖХим, 1955, 23551.

77881. **Распределение меди и цинка в различных формах земной поверхности. Морита** (Distribution of copper and zinc in various phases of the earth materials. Morita Yoshimi), J. Earth Sci. Nagoya Univ., 1955, **3**, № 1, 33—57 (англ.)

Исследовано 92 образца различных пород вулканич. происхождения из Японии и других стран (**I**); 3 образца сланца; 9 образцов снега и дождя (**II**): 21 образец воды из источников (**III**); 12 образцов, собранных в разное время года из рек (**IV**); 7 образцов различных частей устриц; 24 образца воды из рек и гавани, загрязненных отходами производств (**V**); 31 образец озерных вод, отобранных в разное время на разной глубине из 16 озер (**VI**), 30 образцов озерных отложений (**VII**) и 37 образцов морской воды (**VIII**). Предлагаются следующие кларки для Cu и Zn в земной коре (соответственно); $4 \cdot 10^{-3}$ и $8 \cdot 10^{-3}$%. Средние величины из полученных значений: **I** — Cu $0{,}34 \cdot 10^{-3}$—$8{,}7 \cdot 10^{-3}$%, Zn $4{,}4 \cdot 10^{-3}$—$13 \cdot 10^{-3}$%, Cu/Zn 0,10—0,83; для **II**—Cu 0,7—1,3 γ/*л*, Zn 3,6—6,5 γ/*л*, Cu/Zn 0,20; **III**—Cu 0,6—0,7 γ/*л*, Zn 2,2—2,3 γ/*л*, Cu/Zn 0,33—0,35; **IV**—Cu 1,4 γ/*л*, Zn 5,0 γ/*л*, Cu/Zn 0,31; **V**—Cu 4,8—472 γ/*л*, Zn 13,3—1254 γ/*л*; **VI**—Cu 0,87—5,5 γ/*л*, Zn 3—12,4 γ/*л*, Cu/Zn 0,18—0,43; **VII**—Cu $5{,}88 \times 10^{-3}$%; **VIII** — Cu 0,6 — 2,4 γ/*л*, Zn 1,4—5,1 γ/*л*, Cu/Zn 0,20—0,47. Р. Х.

77882. **Генетические типы промышленных месторождений урана. Суражский Д. Я.**, Атом. энергия, 1956, № 2, 75—84

На основании обзора фактич. материала ряда работ предложена схема генетич. классификации месторождений урана. Библ. 30 назв. В. Ш.

77883. **Новый тип диаграмм для изображения химических характеристик лав и их региональных ассоциаций. Юнг** (Un nouveau type de diagramme pour la représentation des caractères chimiques des associations régionales de laves. Jung Jean), C. r. Acad. sci., 1955, **240**, № 7, 799—800 (франц.)

Построена диаграмма для 40 образцов лав по следующему принципу: на оси абсцисс отложен процент содержания SiO_2, на оси ординат — величина $R = CaO/(CaO + Na_2O + K_2O)$; величина *i*, соединяющая процент SiO_2, отвечающий $R = 50$, характеризует так назыв. «щелочность» ($i < 5$) и «кальциевость» ($i > 61$) и промежуточные характеристики. Определены лавы Таити как щел. и лавы Монт Каскада из Орегона как кальциевые. М. Я.

77884. **Распределение радиоактивности в породах Южной Индии. I. Чарнокиты и связанные с ними породы. Асватханараяна. II. Хондалиты штата Андхара. Састри, Асватханараяна** (Distribution of radioactivity in the rocks of South India. I. Charnockites and associated rocks. Aswathanarayana U. II. Khondalites of Andhra State. Sastry A. V. R., Aswathanarayana U.), J. Scient. and Industr. Res., 1954, **B13**, № 2, 87—92; 1956, **(B—C) 15**, B 112—B117 (англ.)

С помощью Г.— М.-счетчика, откалиброванного по самарскиту с 11,15% U и 0,545% Th, определялось β-излучение 22 образцов пород (чарнокитов, лептинитов, кондалитов и пр.) из четырех районов Индии: Анантхагири, штат Визакхапатнам; Паллаварам, штат Мадрас; Тиругираппалли и Кондапалли, штат Кришна. Средние значения для указанных районов (кол-во U на 1 *г* породы) равны соответственно: $17{,}654 \cdot 10^{-6}$, $12{,}813 \cdot 10^{-6}$, $8{,}523 \cdot 10^{-6}$, $6{,}002 \cdot 10^{-6}$. При переходе от кислых чарнокитов к более основным радиоактивность уменьшается. Присутствие больших кол-в граната также понижает радиоактивность. Напротив, породы становятся более активными под действием процессов гранитизации. Г. В.

77885. **Золото-урановые месторождения в Южной Африке. А. З., Е. Г.**, Атом. энергия, 1956, № 2, 113—115

77886. **Флуоресцирующий ториевый минерал. Минто** (Fluorescent thorium mineral. Minto Wallace L.), Science, 1956, **123**, № 3193, 419 (англ.)

Описан необычный ториевый минерал из Монтаны (США), излучающий под действием коротких УФ-волн зеленый свет, подобно уранофану. Образец красновато-коричневого цвета, твердость 5,5; уд. в. 4,534; немагнитен, не плавится на паяльной лампе, показатель преломления 1,690 и 1,716; медленно разлагается конц. серной или соляной к-тами. Результаты спектрографич. анализа: Th много (10—100%), Zr средне (1—10%), Si ниже среднего, Mn мало (0,1—1%), Hf мало, U < 1%, следы P, Ni, Be, Ge, Al; Ta и Nb не обнаружены. Радиологическим путем определено 65±2% окиси Th, хим. путем

XUM

64,54%. Хим. анализ обнаружил 0,81% окиси U. Добавление малых кол-в Th из других источников к образцу тушит флуоресценцию. Р. Х.

77887. **О составе некоторых индийских хромитов. Малхотра, Прасада-Рао** (On the composition of some Indian chromites. Malhotra P. D., Prasada Rao G. H. S. V.), Amer. Mineralogist, 1956, **41**, № 5—6, 460—473 (англ.)

Впервые изучен состав и произведен полный хим. анализ 9 образцов хромитов и неполный анализ 29 образцов хромовой руды из 5 штатов Индии и Пакистанского Белуджистана. Результаты полного анализа 9 образцов (в %): Cr_2O_3 49,38—61,44; Al_2O_3 10,63—15,86; Fe_2O_3 0,96—5,83; TiO_2 0,15—0,88; FeO 9,86—19,29; CaO от следов до 0,36; MnO от следов до 0,41; MgO 9,77—15,90; SiO_2 0,14—1,34; H_2O от следов до 0,68. В результате исследования и расчета элементарной ячейки образцы отнесены к Al-хромитам. Р. Х.

77888. **Еще о сульфидной минерализации в девонских отложениях Татарии. Миропольский Л. М.,** Уч. зап. Казанск. ун-та, 1956, 115, № 16, 251—266

На основании данных, ранее описанных (РЖХим, 1955, 51754) и вновь подтвержденных при дополнительном изучении, атор считает, что сульфаты в девонских отложениях возникли из гидротермальных низкотемпературных р-ров, связанных с магматич. деятельностью (выделение сульфидов в осадочных породах и в кристаллич. фундаменте по трещинам и порам за счет метосоматизма включающих пород; наличие парагенезиса гидротермальных минералов; присутствие сульфидных выделений по всему разрезу девонских отложений в разновозрастных породах). Л. Ф.

77889. **О волластоните из архейского метаморфического комплекса Алданского массива. Лицарев М. А.,** Докл. АН СССР, 1956, **108**, № 1, 143—146

В среднем течении р. Эмельджак (Алданский район, Якутская АССР) в архейских кристаллич. сланцах и гнейсах, впервые для алданского архея, встречены прослои волластонитсодержащих пород. Основные минералы прослоев: волластонит, диопсид, скаполит и микроклинпертит; минералы-примеси: сфен, плагиоклаз, кварц, кальцит и апатит. Хим. состав волластонита (в %): SiO_2 49,36, Al_2O_3 0,58, FeO 1,22, MnO 0,04, MgO 0,50, CaO 47,81, Na_2O 0,35, потеря при прокаливании 0,61, сумма 100,47; TiO_2, Fe_2O_3, K_2O, H_2O^+ и H_2O^- не обнаружены. Спектральный анализ показал присутствие тысячных долей Ba, Sr и Ti. Порошкограмма, рентгенограмма вращения, термограмма и оптич. измерения подтвердили, что данный минерал является триклинным волластонитом. Предполагается, что образование волластонитовых пород связано с метаморфизмом первично-осадочных отложений известково-кремнистого состава. Г. В.

77890. **Измерение и анализ газов в осадочных образованиях. Коямa** (Measurement and analysis of gases in sediments. Koyama Tadashiro), J. Earth Sci. Nagoya Univ., 1953, **1**, № 2, 107—118 (англ.)

Описана аппаратура и методика определения малых кол-в газов (0.5—2 *мл*) CO_2, CH_4, H_2, N_2, O_2 в морских или озерных отложениях с точностью до 1%. Метод приложим также к вязким или нефтяным в-вам. Анализировалось 12 образцов отложений, взятых на разной глубине и различном расстоянии от поверхности дна из 3 озер Японии. Величины содержания для 3 озер (в *мл/л*) лежат в пределах: O_2 0.0; N_2 0,0—39,0; CH_4 32, 3—198.4; H_2 0,0—49,6; CO_2 56—345. Р. Х.

77891. **Цвет осадочных пород как один из показателей условий их формирования. Данчев В. И.** Вопр. минералогии осадоч. образований. Кн. 3—4. Львов, Львовск. ун-т, 1956, 57—72

Окраска осадочных пород, определяемая всеми слагающими их компонентами (обломочные, сингенетич., диагенетич. и эпигенитич.), может оказать помощь при диагностике пород и для выяснения условий их формирования. Предлагается методика фотометрирования образцов на отечественном универсальном фотометре «ФМ». Р. М.

77892. **Современные методы исследования глинистых минералов. Судо** (粘土鑛物の最近の研究. 形藤俊 男), 科學, Кагаку, 1956, **26**, № 5, 246—251 (япон.) Обзор. Библ. 27 назв. Г. В.

77893. **Минералогический анализ глин методом диффракции рентгеновских лучей. Бак** (Mineral composition of the Yazoo clay by x-ray diffraction methods. Buck Alan D.), J. Sediment. Petrol., 1956, **26**, № 1, 67 (англ.)

77894. **Коллоидные свойства глинистых минералов в водных суспензиях. Якобс** (Les propriétés colloidales des minéraux argileux en suspension aqueuse. Jacobs G.), Compt. rend. rech. I. R. S. I. A., 1955, № 14, 73—89 (франц.; рез. флам., англ.)

Поверхностные свойства глинистых минералов главным образом зависят от их структуры. Для гомоионных минералов способность к обмену оснований может быть с известным приближением объяснена только их структурным строением. Для гетероионных минералов еще нет достаточных объяснений. Подробно разобраны вопросы о pH суспензий глинистых минералов и титрования их NaOH и HCl. Указана необходимость титрования в инертной атмосфере, поскольку CO_2 воздуха может вызвать определенные отклонения на кривой титрования. Л. Б.

77895. **Глинистые минералы Польдера и некоторых других естественных районов. Декейзер, Хёбекё, Ван-Кеймёлен** (Les minéraux argileux des Polders et de quelques autres régions naturelles. Dekeyser W., Hoebeke F., Van Keymeulen J.), Compt. rend. rech. I. R. S. I. A., 1955, № 14, 123—162 (франц.; рез. флам., англ.)

Рассмотрены результаты исследования глинистых минералов в осадках, отложившихся во время II, III и IIIB Дюнкерских трансгрессий (соответственно: IV, X и XI века н. э.). Изменения, произошедшие за этот период, заключались в более или менее полной гидратации слюд. Так, напр., мусковит перешел в иллит или монтмориллонит. Вместе с гидратированными минералами найдены следы или небольшие кол-ва каолинита. Г. В.

77896. **Глауконит. Хёбеке, Декейзер** (La glauconite. Hoebeke F., Dekeyser W.), Compt. rend. rech. I. R. S. I. A., 1955, № 14, 103—121 (франц.; рез. флам., англ.)

Кратко изложена теория образования глауконита по Галлихеру (Galliher E. W., Bull. Geol. Soc. America, 1935, **46**, 1351) и разобраны методы исследования этого минерала: термич. и рентгеноструктурный. Общая ф-ла глауконита: $(Na, K, Ca)_x (Fe^{3+}, Fe^{2+}, Mg, Al, Ti)_y (Si, Al, Fe^{2+})_z O_{10}(OH)_2$. Л. Б.

77897. **Геохимия и основные вопросы генезиса гипергенных керченских железных руд. Малаховский В. Ф.,** Вопр. минералогии осадоч. образований. Кн. 3—4. Львов, Львовск ун-т, 1956, 190—202

На основании полевых, лабораторных и литературных данных составлены геохим. карты распределения Fe, Mn, P, S, As, SiO_2 и Al_2O_3 в пределах трех крупнейших месторождений бассейна. Установлена зависимость между содержанием Fe и Mn. При увеличении конц-ии Mn до 0 5—0,6% содержание Fe быстро увеличивается до 42—45% и соответственно при конц-ии Mn < 0,6%, — снижается до 35—38%. Переход закисных руд в окисные объясняется постепенным понижением уровня пластовых вод. Р. Х.

77898. **О происхождении морских фосфоритных залежей. Маху, Ритман** (Über die Entstehung mariner Phosphatlagerstätten. Machu W., Rit-

tmann A.), Naturwissenschaften, 1954, **41**, № 10, 227—228 (нем.)

На основе изучения оолитовых фосфоритов Египта и эксперим. исследований допускается, что при образовании залежей фосфоритов морского происхождения фосфат кальция осаждается в результате р-ции между частицами карбоната кальция, взмученными морскими течениями и растворенным фосфатом аммония. Фосфат аммония возникает при разложении остатков животных. В фосфоритах Египта содержится ~0,003% урана в виде кальцитуранилфосфата. Г. Б.

77899. Ураноносные конгломераты района Блайнд-Ривер в Канаде. М. К., Атом. энергия, 1956, № 2, 112—113

Обзор. Библ. 5 назв. В. Ш.

77900. О поведении вольфрама в зоне окисления шеелитовых месторождений. Яхонтова Л. К., Зап. Всес. минералог. о-ва, 1954, **83**, № 2, 117—122

Контактово-метасоматические шеелитовые месторождения (скарны) имеют наиболее благоприятные условия для сохранения шеелита от выветривания. К ним близки обедненные сульфидами кварцево-шеелитовые жилы. Накопление шеелитовых россыпей и присутствие рассеянного W в гипергенных продуктах возможно в обоих случаях. Своеобразие зоны окисления метасоматич. жильных месторождений шеелита объясняется отсутствием контакта с осадочными породами, пестрым минер. составом рудных жил и содержанием сульфидов. К метасоматич. жильным месторождениям близки шеелитоносные кварцевые жилы, богатые сульфидами. Кроме рассеянного W в зоне окисления, возможны вторичные конц-ии его в виде гипергенных вольфраматов. Особый интерес заслуживает связь W с Pb при наличии в первичных рудах галенита. Зона окисления шеелитовых месторождений всегда «заражена» W. При поисках и разведке, несмотря на отсутствие видимых соединений W, необходимо проверять на W различные гипергенные минералы, в особенности гидроокислы Fe и Mn и карбонаты. Чиллагит и штольцит служат признаком шеелитового оруденения на глубине. Л. Б.

77901. Минеральные формы вольфрама в окисленных скарнах Средней Азии. Левина С. Д., Зап. Всес. минералог. о-ва, 1954, **83**, № 2, 106—116

Описаны 3 минер. формы W: 1) шеелит — остаточный минерал первичных руд, 2) тунгстит — корочки по шеелиту и 3) гипергенные минералы с небольшим кол-вом W. Изучение последних показывает, что связь W с ними не является сорбционной. Так, напр., минералы с хорошими сорбционными свойствами, образовавшиеся в щел. среде, почти не содержат WO_3, а минералы кислой и слабокислой среды содержат наибольшие конц-ии этого металла. Г. В.

77902. Содержание цинка в почвах Латвийской ССР. Пейве Я. В., Иванова Н. Н., Докл. АН СССР, 1956, **106**, № 5, 911—913

В почвах Латвии определялось содержание обменного Zn (**I**) в вытяжках 1 н. KCl и валового Zn (**II**) после сплавления почвы с углекислыми солями. Аналитически Zn определялся колориметрически с дитизоном. Содержание **II** колебалось в пределах 21,6—43,7 *мг/кг*, а **I** 0,5—26,0 *мг/кг*. Меньше всего Zn в дерново-карбонатных и дерново-подзолистых почвах с нейтр. р-цией, больше всего в кислых торфянистых и лесных почвах. Наличие **I** связано с органич. в-вом и кислотностью почвы; наибольшее кол-во об. Zn сосредоточено в верхних перегнойных горизонтах почв. Все почвенные разности Латв. ССР в зависимости от колич. содержания **I** делятся на 5 групп. Л. М.

77903. Подвижный марганец в почвах Ульяновской области. Решетникова Е. В., Тр. Ульяновского с.-х. ин-та, 1956, **4**, 67—79

Исследован 51 образец почв, взятых на глубине до 165 *см*. Колориметрич. определение подвижного Mn производилось из вытяжки 0,05 н. HCl, приготовленной по методу Гедройца. Величина содержания лежит в пределах 0,005352—0,210320%. Почвы, залегающие под лесами, содержат в аккумулятивном гумусовом слое 0,044—0,210% Mn. Распределение подвижного Mn по профилю изученных почв примерно одинаково; наибольшее кол-во Mn содержится в верхнем горизонте и уменьшается с глубиной. Р. Х.

77904. Распространение бора и марганца в почвах некоторых районов Азербайджана. Абрамов М. И., Сеидова Р., Касимова С., Элми эсэрлэр. Азэрб. унив., Уч. зап. Азерб. ун-та, 1956, № 2, 7—13 (рез. азерб.)

Исследовано 25 образцов почв, взятых на различной глубине (от 0 до 76 *см*) в 7 районах Азербайджана. В определялся колориметрич. методом с хинализарином, Mn — колориметрич. методом после окисления персульфатом. Величины содержания (в %) колеблются: для В от следов до $1,19 \cdot 10^{-3}$, для Mn от следов до $66 \cdot 10^{-3}$. Р. Х.

77905. К минералогии биоморфоз в связи с генезисом железных руд Приазовского бассейна. Литвиненко А. У. Вопр. минералогии осадоч. образований. Кн. 3—4. Львов, Львовск. ун-т, 1956, 174—189

Исследованы зооморфозы (**I**) и фитоморфозы (**II**) замещения и выполнения из киммерийских слоев. **I** замещения представлены преимущественно ископаемыми костями морских животных. Главными минералами выполнения **I** является сидерит, вивианит, паравивианит, керчениты, оксикерченит, митридатит, гидрогётит, лимонит, колл. гидроокислы Mn псиломеланового и вернадитового состава, барит. Главные составляющие **II**: барит, барит землистого сложения с опалом, фосфат кальция, керчениты, оксикерчениты, фосфорит, сидерит, сидерит с лептохлоритом, гидрогётит. На основании анализа 7 типов биоморфоз показано, что наиболее интенсивно в процессе обособления элементов в рудных осадках мигрировали Mn, P, Ca, Ba, S. Спектральный анализ 16 типов биоморфоз указывает на присутствие в разных конц-иях As, P, Ga, Be, Y, Ni, Co, Zn, Pb, Cu, Na, Sr, Ba, Ca, Mg, Mn, Fe, Al, Ti, Si. Микроэлементы в стадии диагенеза и эпигенеза испытывали значительные перемещения. Процесс минералообразования и перераспределения протекал на протяжении длительного времени при меняющейся геохим. обстановке. Р. Х.

77906. Органическая геохимия урана. Брегер И. А., Дьюл М. В сб.: Геол. атомных, сырьевых материалов. М., Гос. науч.-техн. изд-во лит. по геол. и охране недр, 1956, 95—105

Уран генетически не связан с углеродистыми в-вами, но он может быть собран этими в-вами в процессе его миграции. Таким образом, существенным для возникновения ураноорганич. образований является наличие трех факторов: источник урана, транспортирующая среда и органич. в-во. Наиболее эффективной транспортирующей средой является вода вследствие ее изобилия и высокой растворяющей способности. Сырая нефть из ураноносных провинций содержит лишь незначительное кол-во U и является поэтому менее вероятной транспортирующей средой; неполярная природа CO_2 также не способствует переносу уранила или других ионов U. Механизм конц-ии сложен и связан как с хим. (образование уранил-гуматного комплекса), так и с физ. (сланцы) процессами. Углеродистые в-ва не во всех случаях могут быть осадителями или абсорбентами U даже в ураноносных провинциях. Р. Х.

77907. О «горном масле» Тувы. Миронов С. И., Соколова М. Н., Тр. Ин-та нефти АН СССР, 1956, **8**, 3—7

Исследованы битуминозные образования в районах развития кембрийских отложений, перекрытых обломочными породами нижнего силура, с содержанием битума в породах от 0,010 до 0,041%. Светлые парафины спирто-бензольного экстракта представляют собой смесь твердых

XUM

парафиновых углеводородов с незначительным содержанием кислородных соединений. В темных парафинах содержание кислорода возрастает до 27,7%, с увеличением азота до 8,9%. В «смолистой» части содержание O + S + + N достигает 55,93%. «Горное масло» представляет собой озокерит, аналогичный озокеритам Минусинской котловины и может являться признаком нефтеносности территории Тувы. Р. Х.

77908. О растворимости нефти и газов в воде. Фокеев В. М., Тр. Моск. геол.-развед. ин-та, 1956, 29, 203—213

На основании литературных данных рассмотрен вопрос об изучении физ.-хим. свойств пластовых жидкостей. Пластовая вода, насыщ. N, CH_3, CO_2, H_2S и газообразными углеводородами, проходя по трещинам, порам и контактным зонам, растворяет породы иначе, чем вода того же солевого состава, но лишенная газов. Это необходимо учитывать для оценки карста и прогноза растворимости горных пород подземными водами на глубине. Поиски нефти и угля могут вестись по содержанию жидких углеводородов, растворенных в водах. Однако при составлении данных по различным пробам для оценки газосодержания воды как поискового признака необходимо учитывать различие в растворимости газов, минерализацию и солевой состав вод, их т-ру, пластовое давление и давление насыщения, а также условия отбора проб и разгазирования пробы. На основе результатов по большому числу проб пластовых нефтей выведены эмпирич. ур-ния и составлены карты корреляции для определения давления насыщения и объемного коэфф. нефти в пластовых условиях по плотности газа, плотности нефти на поверхности и газовому фактору. Основываясь на данных по растворимости нефти в воде, можно представить процесс аккумуляции нефти, как процесс привноса растворенного в-ва в коллекторе, длящийся сотни тысяч лет и связанный с изменением растворимости нефти в воде в зависимости от т-ры. Р. Х.

77909. К геохимии нефтеносных отложений (нижнефранские породы Второго Баку). Страхов Н. М., Родионова К. Ф., Залманзон Э. С., Тр. Ин-та геол. н. АН СССР, 1955, вып. 155, 3—115

Проведено литолого-фациальное и геохим. изучение пород нефтеносного горизонта на основании анализа кернового материала из 22 скважин. Дано стратиграфич. расчленение на отдельных участках профиля. Для изучения рассеянных битумов исследовано 25 средних проб. Из пашийской толщи исчерпывающим экстрагированием петролейным эфиром, бензолом, ацетоном и хлороформом выделялось 4 группы органич. в-в: свободный битум (**I**), связанный битум (**II**), гуминовое в-во (**III**) и остаточное в-во. **I** разделялся на масла, смолы и асфальтены с определением C, H, N для каждого класса. В маслах определялась неомыляемая часть с последующим ацетилированием и выделением углеводородов. Для смол определены числа омыления, кислотности и эфирности. Величины содержания (в % на породу) лежат в пределах: **I** 0,033—2,350; **II** 0,020—0,970; **III** следы — 0,036. Групповой состав органич. в-в связан с петрографич. типом породы. Содержание **III** (в % от органич. в-ва) в алевролитах 0,61, в аргиллитах 0,37, в мергелях и известняках до следов; содержание **I** и **II** растет от алевролитов к известнякам соответственно от 10,76 до 48 и от 5,27 до 27; остаточное органич. в-во убывает от 83,36 до 25,0. В 91 образце определены отдельные хим. элементы (в %): Fe 0,37—5,44; Mn 0,009—0,147; P 0,016—0,170; Cu 3—73·10^{-4}; Cr до 17·10^{-4}; Ni 1—71·10^{-4}; Co до 8·10^{-4}; V до 144·10^{-4}. Р. Х.

77910. Раздоломичивание: обзор. Чилингар (Dedolomitization: a review. Chilingar George V.), Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geologists, 1956, 40, № 4, 762—764 (англ.)

Рассмотрены две работы советских ученых (Татарского и Янатьевой, Докл. АН СССР, 1949, 69, № 6, 849—851; РЖХим, 1956, 28477), посвященные хим. замещению доломита кальцитом ($CaCO_3 \cdot MgCO_3 + CaSO_4 \rightarrow 2CaCO_3 + MgSO_4$) и растворимости системы $CaCO_3 — MgCO_3 — H_2O$. Р. Х.

77911. Распределение тяжелой воды в природных водах. Оана (Distribution of heavy water in natural waters. Oana Shinya), J. Earth Sci. Nagoya Univ., 1953, 1, № 1, 42—61 (англ.)

Исследовано 2 образца инея (образец **I**), 2 образца обычного снега (образец **II**) и 2 образца снега, оставшегося летом в горах (образец **III**), 5 образцов дождевой (образец **IV**), 35 речной (образец **V**), 7 озерной (образец **VI**) и 4 образца морской воды (образец **VII**), а также 10 образцов воды, сопутствующей газу и нефти (образец **VIII**), 64 образца воды из горячих и минер. источников (образец **IX**), 3 образца из горячих источников близ моря (образец **X**), 16 образцов воды, испаряющейся из кратера вулкана (образец **XI**), и 1 образец грунтовой воды (образец **XII**). Образцы анализировались флотационным методом; в качестве стандарта была взята токийская водопроводная вода. Полученные данные ($\Delta d b \gamma$) указанных образцов лежат в пределах: I от — 1,8 до — 0,4; II от — 3,6 до — 2,0; III от — 0,6 до + 1,0; IV от — 1,7 до 1,0; V от — 1,9 до 0; VI от — 0,7 до — 0,1; VII от + 3,3 до + 5,9; VIII от + 0,6 до + 3,8; IX от — 2,7 до + 1,5; X от + 2,2 до + 5,1; XI от + 1,9 до + 5,4; XII — 0,6. Обсуждается механизм изменения Δd. Р. Х.

77912. Данные по солям морских и континентальных вод и распределению растительности. Боуман (Salinity data on marine and inland waters and plant distribution. Bowman H. H. M.), Ohio J. Sci., 1956, 56, № 2, 101—106 (англ.)

На основании 11 монографий составлен обзор, представляющий сокращенный вариант готовящегося к опубликованию обзора в биологич. словаре. Приведены данные по среднему солевому составу морской воды, описаны морские растения и их распределение, солевой состав континентальных вод, маленькие щел. пруды и щел. почвы. Р. Х.

77913. О происхождении камчатских термальных вод. Иванов В. В. В сб. Вопр. изучения курорт. ресурсов СССР. М., Медгиз, 1955, 63—78

Среди камчатских термальных вод выделены типы: 1) сернисто-углекисло-метановые кислые (фумарольные), связанные с современным вулканизмом, формирование их происходит в окислительной зоне за счет поверхностных вод, хим. состав определяется вулканич. газами; 2) углекислые, образуются при насыщении подземных вод CO_2 метаморфич. происхождения, приурочены к закрытым и слабо раскрытым структурам; 3) азотные щелочные — формируются на глубине в восстановительной зоне за счет инфильтрационных вод. Слабо минерализованные термы генетически связаны с толщей вулканогенных пород, а щелочные — с морскими осадочными отложениями, выход их приурочен к крупным разломам и хорошо раскрытым структурам. Во всех термах высокое содержание кремнекислоты, возрастающее с т-рой, наибольшее в гейзерах. М. Я.

77914. Минеральные воды Среднего Урала и прилегающих районов Западной Сибири. Морковкин К. Н., Славянова Л. В., Сб. науч.-техн. информ., М-во геол. и охраны недр., 1955, № 1, 58—61

На основе выявленной взаимосвязи между геоструктурными элементами и гидрогеологич. условиями в пределах юго-западной части Западно-Сибирской низменности выделяется ряд районов, перспективных для поисков минеральных вод: Тургайская впадина, где встречаются железистые воды с конц-ией 10 *мг/л*, сероводородные (3—5 *мг/л*) и соленые с минерализацией до 10 *г/л*; Иртышская впадина, где возможны щел. воды (pH 8) на глубине 500—800 *м* и соленые на глубине 1000 *м*. М. Я.

77915. Химический состав главнейших термальных источников Бурят-Монголии. Красинцева

В. В. В сб.: Вопр. изучения курорт. ресурсов СССР. М., Медгиз, 1955, 133—141

Термальные воды Бурят-Монголии являются сульфатно-натриевыми щел. водами, сухой остаток 0,6—1,58 *г/л*, pH 7,3—9,3. Т-ра вод доходит до 74,5°, содержание кремнекислоты колеблется от 12 до 98 *мг/л*, она находится главным образом в недиссоциированном состоянии (в Горячинском лишь $HSiO_3$ составляет 1/3 от общего содержания). Состав термальных вод объясняется выщелачиванием кристаллич. пород атмосферными водами при высокой т-ре. М. Я.

77916. Минеральные воды «Феодосия». Фомичев М. М. В сб.: Вопр. изучения курорт. ресурсов СССР, М., Медгиз, 1955, 142—149

Минеральная вода «Феодосия» получена из скважины, пробуренной в 1904 г. на участке, ограниченном двумя сбросами в меловых отложениях. По данным Центр. ин-та курортологии хим. состав воды следующий в *мг/л*: Li 1,0, K 13,5, Na 1236,0, Ca 98,7, Mg 52,4, HCO_3 613,7, SO_4 1386,0, Cl 860,6, Br 7,7, J 0,1, Sr 0,7, H_2SiO_3 15.1, HBO_2 20,4, ΣH_2S 6,0, pH 7,6. Сухой остаток 4,0 *г/л*. Состав газовой фазы в об. %: O_2 3,94, CH_4 3,80, N_2 81,64, H_2S 10,62. Вода эксплуатируется на розлив с искусств. насыщением CO_2. М. Я.

77917. К геохимии иодных источников Бад-Халль. Шмёльцер (Zur Geochemie der Jodquellen Bad Halls. Schmölzer Annemarie), Mitt. Geol. Ges. Wien, 1954 (1956), **47**, Jan., 99—119 (нем.)

Район источников, расположенный в предгорьях Альп, характерен породами третичного периода, мощность которых доходит до 1800—2000 *м*. Олигоцен представлен темными битуминозными известняками, бедными песком. В различных горизонтах олигоцена встречаются мощные прослои галечника, мергелей, брекчий центральноальпийского происхождения. Палеогеографич. и стратиграфич. условия в области Бад Галлса благоприятны для образования, накопления и получения иодсодержащих вод. По приведенным данным в типичной воде источника Бад Галлса содержится в *мг/кг*: катионов — K^{1+} 10,4, Na^{1+} 6464,0, Li^{1+} 2,3, Ca^{2+} 244,5, Mg^{2+} 156,1, Sr^{2+} 13,0, Fe^{2+} 6,1, Al, Mn, Cu — следы, NH_4^{1+} 51,6; анионов — Cl^{1-} 10704,0, Br^{1-} 78,2, J^{1-} 39,0, NO_2^{1-} 0,03, HCO_3^{1-} 425,0, SO_4^{2-} 0,0; недиссоцированных в-в — H_2SiO_3 11,6, HBO_3 168,0; газообразных — CO_2 26,0. Сумма минер. соединений 18373,8. Эти воды относятся к группе иодсодержащих натрийхлоридных вод. Для сравнения приведены аналогичные данные о составе черноморской воды. Отношение J / Cl в минер. водах Бад Галлса колеблется между 3.32—$4,19 \cdot 10^{-3}$ при содержании Cl 7,78—13,78 *г/л*, J 26,3—58,3 и Br 71—151 *мг/л*. Рассмотрены ионные отношения Cl : HCO_3 : SO_4 и (Na + K) : Ca : Mg. Отношение NH_4/J составляет 0,82—1,32. Отмечено повышенное содержание B_2O_3 и P_2O_5. Дан обзор геохим. теорий происхождения минер. вод Бад Галлса. В результате всестороннего рассмотрения вопроса о происхождении минер. вод Бад Галлса автор приходит к заключению, что воды, родственные нефтяным месторождениям, имеют преимущественно органогенное происхождение, в то время как иодные источники имеют смешанное происхождение. См. также РЖХим, 1956, 46760. А. Г.

77918. К геологии минеральных источников Висбадена. Михельс (Zur Geologie der Wiesbadener Mineralquellen. Michels Franz), Z. Dtsch. Geol. Ges., 1954 (1955), 106, № 1, 113—117 (нем.)

Большинство из 27 минер. источников Висбадена приурочено к большой водопроводящей тектонич. трещине в серицитовых гнейсах, протягивающейся в направлении с Ю.-З. на С.-В. Исследованию подверглись воды крайнего восточного источника «Кипящий ключ» и юго-западного — «Ленивый ключ». По данным хим. анализа «Ленивый ключ» содержит (в %): K^+ $71,8 \cdot 10^{-3}$, Na^+ $1,514 \cdot 10$, Li^+ $2,6 \cdot 10^{-4}$, NH_4^+ $2,4 \cdot 10^{-4}$, Ca^{2+} $2,545 \cdot 10^{-2}$, Sr^{2+} $8,2 \cdot 10^{-4}$, Ba^{2+} $9 \cdot 10^{-6}$, Mg^{2+} $2,96 \cdot 10^{-3}$, Fe^{2+} $2,03 \cdot 10^{-4}$, Mn^{2+} $3,2 \cdot 10^{-5}$, Zn^{2+} $3 \cdot 10^{-6}$, Cl^- $2,7 \cdot 10^{-1}$, Br^- $2,3 \cdot 10^{-4}$, J^- $2,0 \cdot 10^{-6}$, SO_4^{2-} $9,48 \cdot 10^{3}$, HPO_4^{2-} $9,0 \cdot 10^{-6}$, $H_2AsO_4^{2-}$ $5,0 \cdot 10^{-6}$, HCO_3^- $33,07 \cdot 10^{-3}$, HBO_2 $4,2 \cdot 10^{-4}$, H_2SiO_3 $7,75 \cdot 10^{-3}$, H_2TiO_3 $2,0 \cdot 10^{-6}$, CO_2 $2,45 \cdot 10^{-2}$ и следы Cu, Al и Be. «Кипящий ключ» содержит: Li^+ $3,48 \cdot 10^{-4}$, Na^+ $26,78 \cdot 10^{-2}$, K^+ $97,23 \cdot 10^{-2}$, Rb^+ $3,89 \cdot 10^{-5}$, Cs^+ $2,71 \cdot 10^{-5}$, NH_4^+ $6,77 \cdot 10^{-4}$, Mg^{2+} $48,23 \cdot 10^{-4}$, Sr^{2+} $12,28 \cdot 10^{-4}$, Ca^{2+} $35,09 \cdot 10^{-3}$, Ba^{2+} $6,7 \cdot 10^{-5}$, Mn^{2+} $52,95 \cdot 10^{-6}$, Fe^{2+} $33,61 \cdot 10^{-5}$, Cl^- $46,05 \cdot 10^{-2}$, Br^- $2,93 \cdot 10^{-4}$, J^- $2,0 \cdot 10^{-6}$, SO_4^{2+} $65,02 \cdot 10^{-4}$, NO_2^- $3,6 \cdot 10^{-5}$, NO_3^- $5,5 \cdot 10^{-5}$, HPO_4^{2-} $3,0 \cdot 10^{-6}$, $HAsO_4^{2-}$ $1,5 \cdot 10^{-5}$, HCO_3^- $61,93 \cdot 10^{-3}$, H_2SiO_3 $7,49 \cdot 10^{-5}$, HBO_2 $4,19 \cdot 10^{-4}$, CO_2 $2,19 \cdot 10^{-2}$ и следы Ge, Be, Al, Cu, Ag и Pb. Хлоридно-натриевая вода «Ленивого ключа» имеет низкую т-ру, в отличие от других источников Висбадена, которые относятся к термально-хлоридно-натриевым. Новыми буровыми работами (до 115 *м*) установлено отсутствие третичных отложений, в результате чего гравий залегает непосредственно на серицитовых гнейсах. Исследованные воды, по мнению автора, имеют атмосферно-осадочное происхождение А. Г.

77919. Формирование подземных вод района Каратау (Мангышлак). Сыдыков Ж., Стрельникова В. А., Изв. АН КазССР, сер. геол., 1956, № 22, 112—125 (рез. казах.)

Район Каратауских гор, несмотря на пустынный и засушливый климат, благоприятен для формирования, циркуляции и накопления подземных вод (ПВ) в ряде водоносных комплексов: 1) породах пермо-триаса (вследствие трещиноватости и обнаженности — один из важных коллекторов пресных ПВ хлоркальциевого типа); 2) альб-сеноманских отложениях (вследствие обнаженности служат областью питания, кроме того подпитываются трещинными водами пермо-триаса и, несмотря на локальные факторы засоления, имеют слабую минерализацию (М) и относятся к сульфатно-гидрокарбонатному типу); 3) ПВ удовлетворительного качества формируются также в развеваемых песках и пролювиальных отложениях долин Южного Актау. Разнообразие химизма вод обусловливается различной М и степенью трещиноватости пород хим. состав изменяется от приподнятой площади (области питания) к погруженной части (области циркуляции и стока), М увеличивается от 300—900 *мг/л* до 1—1,5 *г/л*. Смена типов вод идет с увеличением М в ряду $HCO_3 \rightarrow$ $\rightarrow SO_4$ — $HCO_3 \rightarrow Cl$ — $HCO_3 \rightarrow Cl$ — SO_4 — $HCO_3 \rightarrow$ Cl — $SO_4 \rightarrow SO_4 \rightarrow Cl$. В катионном составе — от Ca через соответствующие переходы к Na. М трещинных вод пермо-триаса возрастает до 2 *г/л* (сульфатный тип вод). Когда трещинные воды дренируются в зоне контакта пермо-триаса с нижней юрой М их достигает 3 *г/л* (сульфатно-хлоридный и хлоридный). Выявление закономерностей формирования ПВ облегчает решение задач водоснабжения, обводнения пастбищ и оазисного орошения. М. Г.

77920. Наблюдение за режимом подземных вод на Лебединском месторождении КМА. Павлов И. Н., Сб. науч.-техн. информ., М-во геол. и охраны недр., 1955, № 1, 61—62

Режим подземных вод на Лебединском месторождении связан с атмосферными факторами на водораздельных участках, а на пойме с уровнем реки — с небольшими сезонными колебаниями уровня. Т-ра равна 8—8,5° и не меняется в течение года. По хим. составу воды однотипны, так как водоносные горизонты тесно связаны между собой, минерализация посезонно не меняется, в то время как речная вода дает большие колебания в сумме солей: в паводок 180—210 *мг/л*, зимой 400—500 *мг/л*. М. Я.

ХИМ

77921. Изотопный состав радия (Ra^{224}/Ra^{226} и Ra^{228}/Ra^{226}) в нефтяных водах. Армбруст, Курода (On the isotopic constitution of radium (Ra-224/Ra-226 and Ra-228/Ra-226) in petroleum brines. Armbrust Bernard F., Jr, Kuroda P. K.), Trans. Amer. Geophys. Union, 1956, **37**, № 2, 216—220 (англ.)

Определены относительные кол-ва Ra^{224}, Ra^{226} и Ra^{228} в 11 образцах нефтяных вод штатов Оклахомы и Северо-Западного Арканзаса. Конц-ии изотопов (в *мμ кюри/л*) равны для Ra^{224} в пределах $0,08 \pm 0,01$—$0,27 \pm 0,03$; Ra^{226} $0,01 \pm 0,01$—$1,62 \pm 0,06$; Ra^{228} $0,075 \pm 0,008$—$0,40 \pm \pm 0,04$. Изотопы различных источников принадлежат либо к семейству урана, либо к семейству тория, либо к обоим семействам одновременно. Равновесие изотопов с материнскими породами отсутствует. Р. Х.

77922. Гидрохимическая характеристика рек Иссык-Кульского бассейна. Денисов П. В., Белова О. И., Кадыров В., Дружинин И. Г., Тр. Ин-та вод. х-ва и энерг. АН КиргССР, 1956, вып. 3(6), 127—137

Приведены данные по ионно-солевому составу воды рек Иссык-Кульского бассейна. Все реки имеют слабую минерализацию, в среднем до 200 *мг/л*. Для рек ледникового питания характерно соотношение аннонов: $HCO_3^{1-} > SO_4^{-} > Cl^-$, а для рек родникового и некоторой части рек ледникового питания с дополнительным питанием подземными водами: $HCO_3^- > SO_4^{2-} \geqslant Cl^-$ и $Cl^- \geqslant SO_4^{2-}$. Соотношение между катионами следующее: $Ca^{2+} > M^{2+} > Na^+ > K^+$. Данным водам характерно поле в левом верхнем углу графика-квадрата Н. И. Толстихина. А. Ф.

77923. Гидрохимическая характеристика рек Чуйского бассейна. Денисов П. В., Дружинин И. Г., Белова О. И., Кадыров В., Тр. Ин-та вод. х-ва и энерг. АН КиргССР, 1956, Вып. 3 (6), 123—126

Дана гидрохим. характеристика рек Чуйского бассейна. Общая минерализация воды рек колеблется от 76,1 до 343,5 *мг/л*. Наиболее характерная — 100—200 *мг/л*, при этом соотношения катионов и анионов характеризуются следующими рядами: $HCO_3^- > SO_4^{2-} > Cl^-$ и $Ca^{2+} > > Mg^{2+} > Na^+$. Данным водам характерно поле в правом верхнем углу графика-квадрата Н. И. Толстихина. А. Ф.

77924. Гидрохимический режим воды Большого Чуйского канала и его ионный сток. Кадыров В., Сагадакова В., Тр. Ин-та вод. х-ва и энерг. АН КиргССР, 1956, вып. 3(6), 119—122

Даны результаты годичного исследования гидрохим. режима воды Большого Чуйского канала (БЧК). Установлено, что в течение года минерализация воды менялась от 216 до 240 *мг/л*, а содержание ионов: HCO_3^- — от 152 до 180 *мг/л*, SO_4^{2-} — от 24 до 30 *мг/л*, Cl^- — от 8 до 10 *мг/л*, Ca^{2+} — от 43 до 55 *мг/л*, Mg^{2+} — от 9,6 до 13 *мг/л* и $Na^+ + K^+$ — от 3,5 до 10,5 *мг/л*. Минерализация воды вниз по течению возрастает за счет влияния хим. состава грунтовых вод. Высчитано кол-во растворенных солей, вынесенных водой БЧК за 1954 г., оно составляет 377 736 *т*. А. Ф.

77925. Нахождение никеля в морской воде, морских организмах, морских осадочных образованиях и его определение. Лаэвасту, Томпсон (The determination and occurrence of nickel in sea water, marine organisms, and sediments. Laevastu Taivo, Thompson Thomas G.), J. Conseil perman. internat. explorat. mer, 1956, **21**, № 2, 125—143 (англ.)

Исследовано 17 образцов морской воды, отобранных на различных глубинах, в различное время года и из разных мест, 7 образцов пресной воды, 15 образцов планктона, 13 образцов рыб и моллюсков, 4 образца известковых скелетов растений и животных и 26 образцов морских осадочных образований. Ni осаждали из отфильтрованной воды р-ром Na_2CO_3 и определяли с диметилглиоксимом; органич. образцы предварительно озоляли. Полученные данные (в *γ-а.пом/кг*): среднее содержание свободного Ni в морской и речной воде 0,005; среднее содержание в морской воде 0,034; пределы содержания в зависимости от глубины и времени года: 0,024—0,046 в морской воде и 0,026—0,039 в пресной; в планктоне 8—90,153; в рыбах 7,0—28,9; в известковых скелетах 5,3—70, в морских осадочных образованиях 0,024—2,90. Приведен обзор литературных данных. Р. Х.

77926. Определение органического углерода в морских осадках. Ришар (Recherches sur le dosage du carbone organique dans les sediments marins. Richard J. M.), Bull. Assoc. franc. étude sol, 1956, № 72, 355—358 (франц.)

Модифицирован метод Анна (Anne P., Ann. Agro, 1945, **15**) для илов с большим % $CaCO_3$. Автор рекомендует прибавлять сначала H_2SO_4, а затем уже $K_2Cr_2O_7$. Метод проверен на смеси глюкозы и $CaCO_3$ и дал совпадающие результаты с методом Фрезениуса. М. Я.

77927. Растворенное органическое вещество в море. Планкетт, Рейкстро (Dissolved organic matter in the sea. Plunkett Mary Alys, Rakestraw Morris W.), Papers in Marine Biol. and Oceanogr. Deap — Sea Research, Suppl. vol **3**, London — New York, Pergamon Press, 1955, 12—14 (англ.)

Приведены данные вертикального распределения в водн. толще растворенного органич. С в 1 *л* на трех станциях в Калифорнийском районе и двух — в северо-западной части Тихого океана. Растворенный органич. С определен аналогичным Крогу (Krogh A., Ecol. Mongr., 1934, **4**, 430—439) методом. Кол-во растворенного органич. С, обнаруженное в водах Калифорнийского района, совпало с прежними данными Крога (2—3 *мг/л*), однако отмечается неравномерное распределение его по вертикали, конц-ии органич. С 1,41—1,71 *мг/л* в промежуточных слоях воды (на глубинах ~ 300—900 *м*). В Тихом океане колебания в содержании растворенного органич. С выражены сильнее в верхних слоях, а общий уровень конц-ии ниже (~ 1,5 *мг/л*), чем в Калифорнийском районе. В промежуточной зоне (~ 400—800 *м*) содержание органич. С понижается (0,8—1,3 *мг/л*). Пробы морской воды до анализа хранились замороженными, все определения сделаны с параллельными, таким образом, ошибки исключаются. О. Ш.

77928. Марганцевые конкреции и океанический радий. Петтерсон (Manganese nodules and oceanic radium. Pettersson Hans. Papers in Marine Biol. and Oceanogr. Deap—Sea Research, Suppl. **3**, London — New York, Pergamon Press., 1955, 335—345) (англ.)

Исследованы 3 марганцевые конкреции (К), полученные на больших глубинах в юго-восточной части Тихого океана (из материалов экспедиции на Альбатросе). Описание К приведено Мерреем и Ли (Merray J., Lee G. V., Mem. Mus Comp Zool. Harvard coll. 1909, 38, 1—169). Пробы для анализов отбирались с поверхности и изнутри К. Для К со станции 13, взятых с нижней поверхности, отмечается максим. содержание Ra $102—189 \cdot 10^{-12}$ *г/г*; в пробах с верхней поверхности $38—61 \cdot 10^{-12}$ *г/г*; содержание Fe в разных пробах колеблется 13—18%; MnO_2 18—29%. Скорость роста, вычисленная по падению конц-ии Ra внутри К 0,6—1,4 *мм* в 1000 лет. Для К со станции 173 содержание Ra в пробах нижней части $81—114 \cdot 10^{-12}$ *г/г*; верхней 35,51 и $64 \cdot 10^{-12}$ *г/г*. Кол-во MnO_2 ниже чем в предыдущей, а кол-во Fe примерно то же; скорость роста 0,4 *мм* в 1000 лет. 3-я К со станции 4658 самая большая и оригинальная по форме и цвету. Содержание Ra в пробах нижней поверхности $85—330 \cdot 10^{-12}$ *г/г*; верхней $25—61 \cdot 10^{-12}$ *г/г*; MnO_2 30—75%; К Fe низкая 0,03—1,3%; скорость роста 0,15—0,4 *мм*

в 1000 лет. Отмечено низкое содержание Ra (5—6·10^{-12} *г/г*) в ядре конкреции. Приведены конц-ии Ra и U в океанич. водах по вертикали. Содержание Ra колеблется в верхних слоях воды в пределах 0,035—0,1·10^{-12} *г/л*; на глубинах 4000—7000 *м* 0,07—0,17·10^{-12} *г/л*. Содержание U в верхних слоях 1,1·10^{-6} *г/л*, на глубинах 1,4·10^{-6} *г/л*. О. Ш.

77929. Распределение углерода и азота в озерном иле. Коэма (Distribution of carbon and nitrogen in lake muds. Koyama Tadashiro), J. Earth. Sci. Nagoya Univ., 1954, 2, № 1, 5—14 (англ.)

Исследовано 45 образцов ила, взятых со дна трех горных озер в Японии. Среднее содержание CO_2, O_2, N_2, CH_4, H_2 в *см³/л* равно соответственно: для глубины 12 *м* 234, 0, 12, 72,7; для глубины 29 *м* 137, 0, 17, 110, 17; для глубины 56 *м* 89,0, 18, 161, 24. Содержание C и N в % на сухое в-во соответственно в пределах: 4,33—9,25; 0,280—0,620; C/N 14,6—16,6. Большая часть C и N (99,2 и 97,7%) распределена в собственно иле, 3/5 C в воде из пор находится в газообразных соединениях и 2/5 — в нелетучей фракции. 2/3 N находится в нелетучей фракции. Содержание C и N растет с углублением в дно. Отношение C/N в воде из пор в целом равно 7—9 (4—5 для нелетучей части и 9—24 для газовой). Р. Х.

77930. К вопросу об определении константы обменно-адсорбционного равновесия. Бахман В. И. В сб.: Вопр. изучения курорт. ресурсов СССР. М., Медгиз, 1955, 175—183

Константа обменно-адсорбционного равновесия определялась экспериментально путем обработки пресноводной глины серией р-ров морской воды, разб. дистилл. водой до различных конц-ий. Поглощенные катионы определялись таким образом в навеске, обработанной и затем отжатой под прессом глины. По уменьшению Cl в слабых р-рах обнаружена адсорбция воды глиной, в крепких, наоборот, глина отдает некоторое кол-во воды. Р-ры в равновесном состоянии с глиной обогащались ионами Ca, глина же получала ионы Na в поглощенном состоянии. Величина константы обменно-адсорбционного равновесия сохраняет практически постоянное значение при изменении ионной силы р-ров от 0,872 до 0,01 для разновалентной пары катионов и составляет ~ 0,086. М. Я.

77931 К. Химия и продуктивность морской воды. Харви (The chemistry and fertility of sea waters. Harvey Hildebrand Wolfe. Cambridge, Univ. Press, 1955 (англ.)

77932 Д. Гидрохимический режим и формирование ионного состава вновь залитых водоемов Воронежской области. Розиноер И. М. Автореф. дисс. канд. хим. н., Новочеркас. политехн. ин-т, Воронеж, 1956

77933 Д. Аршаны района г. Улан-Батора. Шагдарын Цэрэн. Автореф. дисс. канд. хим. н., Гидрохим. ин-т АН СССР, Новочеркасск, 1956

77934 Д. Исследование изотопного состава радиоэлементов в минералах с неравновесным отношением актиния и радия. Хитрик М. Е. Автореф. дисс. канд. хим. н., Казахск. ун-т, Алма-Ата, 1956

См. также: Структура и состав минералов 77359, 77374—77376, 77466, 77472. Состав минералов, руд, пород, воздуха и нефтей 77501, 77548, 77549, 78419, 78425, 78429, 78435, 78436, 78443, 78448, 78453, 78459, 78487, 78494, 78496, 78502—78506, 78804, 79030, 79031, 80191, 80438. Микроэлементы и минералы в живых организмах 23223Бх, 23232Бх, 23233Бх, 23270Бх, 23274Бх, 23277Бх, 23402Бх, 23510Бх, 23608Бх, 23650Бх, 23725Бх, 23740Бх. Синтез минералов 77857. Др. вопр. 77462, 77547, 77554, 77674, 78666, 78757, 78758, 78760, 78792, 78834, 79043

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

77935. О теории ароматического состояния. Арндт (Notiz zur Theorie des aromatischen Zustands. Arndt Fritz), Chem. Ber., 1956, 89, № 3, 730—731 (нем.)

Автор считает, что так называемые «димеркаптаны» (РЖХим, 1956, 68344) могут иметь строение типа (I) с семичленным ароматич. кольцом, содержащим 8 π-электронов. По мнению автора, причиной неароматич. характера циклооктатетраена является неплоское строение восьмичленного кольца, в отличие от I, где семичленное кольцо может быть плоским. М. В.

77936. Органическая химия. Трансольцевое влияние в парациклофанах. V. Накагава (有機化學. Paracyclophane における transannular effeckt 正澄), 化學, Кагаку, Chemistry (Kyoto), 1955, 10, № 8, 4—8 (япон.)

Обзор за 1954 г. Библ. 13 назв. М. В.

77937. Взаимодействие антрацена и 9-метилантрацена со свободными радикалами, образующимися из ди-*трет*-бутилперекиси. Бекуит, Уотерс (The reactions of anthracene and 9-methylanthracene with the free radicals derived from di-*tret*-butyl peroxide. Beckwith A. L. J., Waters William A.), J. Chem. Soc., 1956, May, 1108—1115 (англ.)

Изучено взаимодействие хлорбензола (I), нафталина (II), фенантрена (III), пирена (IV), антрацена (V) и 9-метилантрацена (VI) с CH_3-радикалом (VII) и *трет*-C_4H_9O-радикалом (VIII), образующимися при термич. разложении ди-*трет*-бутилперекиси (IX) при кипячении ее в р-ре I или *о*-дихлорбензола (X). При взаимодействии I, II, III и IV с VII и VIII образуется лишь некоторое кол-во ацетона, *трет*-C_4H_9OH и смолы, возникающей, по-видимому, вследствие полимеризации радикалов; большая часть исходных соединений (70—80%) возвращается из р-ции неизмененной. При кипячении 70 час. эквимолярных кол-в V и IX в р-ре I образуются антрахинон (XI) (выход 3%), 9-метилантрацен (XII) (выход 7,5%) и 9,9′,10,10′-тетрагидро-10,10′-диметил-9,9′-диантрил (XIII), выход 7%, т. пл. 264° (из хлф.), превращающийся при дегидрировании над S (при 230°) в XII; 40% V возвращается из р-ции неизмененным. В случае избытка IX не удается выделить XII и XIII, так как они, вероятно, подвергаются дальнейшим превращениям. Атака свободных радикалов направлена, по-видимому, исключительно в *мезо*-положения V, что подтверждается получением только XI при окислении с помощью хромовой к-ты смолы, образующейся при р-ции V с IX. При проведении р-ции между V и IX (эквимолярные кол-ва) в р-ре X (кипячение 3 часа в атмосфере N_2) выход XI и XII повышается до 21% и соответственно до 27%, но XIII при этом не образуется, так как повышение т-ры способствует, вероятно, радикальному распаду XIII. Без р-рителя и при более низкой т-ре (на кипящей толуольной бане) V с IX не реагирует. Взаимодействие VI с IX в р-ре I (кипячение 70 час. в атмосфере N_2) приводит к 1,2-ди-9′-антрилэтану (XIV), выход 13,5%, т. пл. 310—312° (из толу-

XUM

ола), его полимеру (выход 16,5%), 9,10-диметилантрацену (**XV**) (выход 5,5%), 9-этил-10-метилантрацену (**XVI**) и 9-этилантрацену (**XVII**); 12,5% **VI** возвращается из р-ции неизмененным. Образование **XVI** и **XVII** протекает, по-видимому, через внедрение **VII** в боковую цепь радикалов (**XVIII**) и (**XIX**). Взаимодействие **VI** с **IX** при более низкой т-ре (~ 110°) без р-рителя приводит к **XIV** и его полимеру (общий выход 42%), а также к *трет*-C_4H_9OH; продукты замещения в этом случае не образуются, в то время как при более высокой т-ре (в р-ре **X**) выход продуктов замещения заметно увеличивается, причем наряду с **XIV**—**XVII** образуются также 9,10 этилантрацен (**XX**) и 1-(9′-антрил)-2-(10-метил-9-антрил)-этан (**XXI**). Эти данные показывают, что с повышением т-ры **VII** становится более реакционноспособным, чем **VIII**, и значительно легче последнего внедряется в ядро **V**. Из **XIX** образуется **XVI** со значительно большим выходом, чем **XXI**, а 1,2-ди-(10-метил-9-антрил)-этан (**XXII**) совсем не образуется; это указывает на то, что конц-ия различных радикалов в реакционной смеси убывает в последовательности: **VII** > > **XVIII** > **XIX**. Исходный **VI** получен взаимодействием антрона (**XXIII**) с CH_3MgJ, выход 84%, т. пл. 80° (из CH_3OH). Все полученные соединения идентифицированы сравнением их т-ры плавления, а также ИК- и УФ-спектров с заведомыми образцами. Заведомый **XVII** получен взаимодействием **XXIII** с C_2H_5MgJ, выход 87%, т. пл. 58° (из сп.); пикрат, т. пл. 120°. Аналогично из 10-метилантрона (**XXIV**) и C_2H_5MgJ получен **XVI**, выход 92%, т. пл. 144° (из сп.); пикрат, т. пл. 137°. Взаимодействием C_2H_5MgBr с **XI** получают 9,10-диэтил-9,10-дигидро-9,10-диоксиантрацен, который нагреванием с уксуснокислым р-ром $C_6H_5NHNH_2$ превращают в **XX**, выход 77%, т. пл. 148° (из сп.); пикрат, т. пл. 130°. Заведомый **XIII** получен восстановлением 10,10′-диметил-9,9′-диантрила (0,5 *г*), с помощью Na в $C_5H_{11}OH$, выход 180 *мг*, т. пл. 264° (из хлф.), а **XIV** — восстановлением **XXIV** при действии Zn в HCl—CH_3COOH, т. пл. 310° (из толуола). Заведомый **XXI** получают следующим образом: к C_4H_9Li прибавляют 9-бромантрацен, обрабатывают при т-ре < 0° эфирным р-ром окиси этилена, разлагают водой, образовавшийся спирт обрабатывают *п*-толуолсульфохлоридом в р-ре пиридина и полученный 2′,9′-антрилэтил-*п*-толуолсульфонат (**XXV**), выход 69%, т. пл. 122° (из сп.), кипячением с р-ром NaJ в ацетоне превращают в 2,9′-антрилэтилиодид (**XXVI**), выход 94%, т. пл. 112° (из петр. эф. или CH_3OH); последний (0,78 *г*) превращают в гриньярово соединение, которое при взаимодействии с **XXIV** (0,5 *г*) дает **XXI**, выход 0,36 *г*, т. пл. 236° (из ацетона). Для синтеза заведомого **XXII** Mg-соль 9,10-диметил-9,10-дигидро-9,10-диоксиантрацена переводят по ранее описанному методу (Badger, Pearce, J. Chem. Soc., 1950, 2314) в 9-иодметил-10-метилантрацен (выход 77%); последний превращают в гриньярово соединение, которое при кипячении с безводн. $CoCl_2$ в бензольноэфирном р-ре дает **XXII**, выход 82%, т. пл. 272° (из бзл.). Восстановление **XXII** (0,5 *г*) с помощью Na в C_4H_9OH приводит к соответствующему дигидросоединению (**XXVII**), выход 0,43 *г*, т. пл. 304° (из бзл.-сп.). Приведены УФ-спектры **XIII**, **XIV**, **XXI**, **XXV**—**XXVII**. Л. Х.

XVIII R=H
XIX R=CH_3

77938. Стереохимия радикальных реакций присоединения. III Присоединение сероводорода, тиофенола и тиоуксусной кислоты к 1-хлорциклогексену. Горинг, Рильи, Ларсен (The stereochemistry of radical additions. III. The radical addition of hydrogen sulfide, thiophenol and thioacetic acid to 1-chlorocyclohexene. Goering Harlan L., Relyea Douglas I., Larsen Donald W.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 2, 348—353 (англ.)

Присоединение H_2S к 1-хлорциклогексену (**I**) приводит преимущественно к *цис*-2-хлорциклогексантиолу (**II**) наряду с небольшим кол-вом *транс*-2-хлорциклогексантиола (**III**) и смеси диастереомерных *бис*-хлорциклогексилсульфидов (**IV**). Радикальная р-ция тиофенола (**V**) с **I** также представляет собой *транс*-присоединение и приводит преимущественно к *цис*-2-хлорциклогексилфенилсульфиду (**VI**). Присоединение CH_3COSH к **I** протекает менее стереоспецифично и приводит к смеси *цис*- (**VII**) и *транс*-2-хлорциклогексилтиолацетатов (**VIII**) в соотношении 7 : 3. Относительное кол-во *транс*-форм в аддуктах возрастает при уменьшении относительного кол-ва **I** в исходной смеси. Авторы предполагают, что первичным продуктом р-ции присоединения является радикал (**Iа**), в котором сернистый заместитель занимает аксиальное положение. **Iа** может присоединить H-атом с образованием *цис*-аддукта (*транс*-присоединение) либо перейти в более устойчивую экваториальную форму (**Iб**). Присоединение H к **Iб** уже не протекает стереоспецифично и приводит с равной вероятностью к *цис*- или *транс*-аддукту. Таким образом, стерич. направленность р-ции присоединения зависит от скорости превращения **Iа** в **Iб**, чем и объясняется ее зависимость от относительных кол-в H_2S, **V** или CH_3COSH в исходной смеси. Структура **IV** доказана окислением до *бис*-2-хлорциклогексилсульфона (**IX**). Возможно, что **IV** содержит также небольшое кол-во 3,3′-дихлор-1,1′-*бис*-2-циклогексенила. Соотношение *бис*- и *транс*-изомеров в продуктах присоединения к **I** установлено избирательным сольволизом *транс*-изомеров в 80%-ном спирте. При проведении сольволиза при 100° (45 мин.) чистые **III** и *транс*-2-хлорциклогексилфенилсульфид (**X**) отщепляют 1 *экв* хлора, **II** отщепляет < 0,2% *экв* хлора, а **VI** совершенно не реагирует. Аналогично, но при нагревании в течение 48 час. при 50° **VIII** отщепляет 0,275 *экв* хлора, а **VII** 2,5·10^{-3} *экв* хлора. Структура **VI** и **X** подтверждается их устойчивостью при нагревании, в то время как 1-хлорциклогексилфенилсульфид (**XI**), образующийся при присоединении **V** к **I** в ионных условиях (HCl-газ, —10°), при перегонке отщепляет HCl. Структура **VII** и **VIII** и их соотношение в продуктах присоединения подтверждены ИК-спектрами. Радикальный характер р-ции присоединения H_2S к **I** подтверждается тем, что р-ция идет только при освещении. Присоединение **V** к **I** происходит не только при УФ-освещении, но и в темноте в отсутствие инициаторов. В этих условиях р-ция также идет по радикальному механизму, поскольку единственными ее продуктами являются **VI** и **X**, но не **XI**. Радикальный характер р-ции присоединения CH_3COSH к **I** подтверждается тем, что р-ция промотируется УФ-облучением, аскаридолом и $(C_6H_5CO)_2O_2$. 40 *г* смеси **II** и **III** кипятят 20 час. в 200 *мл* 80%-ного спирта, добавляют воду, из органич. слоя перегонкой выделяют **II**, т. кип. 90—91°/12 *мм*. Взаимодействием Na-соли **II** с 2,4-динитрохлорбензолом получают *цис*-2-хлорциклогексил-2,4-динитрофенилсульфид, т. пл. 155,4—156,0° (из абс. сп.-CH_3COOH: 2 : 1), образующий при окислении (30%-ная H_2O_2 в CH_3COOH) *цис*-2-хлорциклогексил-2,4-динитрофенилсульфон, т. пл. 138,0—138,8° (из 50%-ной водн. CH_3COOH). Действием HCl на циклогексенсульфид синтезируют **III**, выход 34%, т. кип. 75,5—76,0°/8 *мм*, $n^{22}D$ 1,5175. Этим же методом из смеси продуктов присоединения **V** к **I** выделяют чистый **VI**, т. кип. 133—135°/1 *мм*, $n^{25}D$ 1,5845, образующий при окислении

HSX
XS Cl
II, VI, VII
HSX
Cl
Iа XS
Iб
XS Cl
HSX
Cl
XS
III, VIII, X

II X=H, **III** X=H, **VI** X=C_6H_5, **VII** X=CH_3O, **VIII** X=CH_3CO, **X** X=C_6H_5

XUM

цис-2-хлорциклогексилфенилсульфон, т. пл. 119,0—119,5° (из 50%-ной водн. CH_3COOH). Р-р 9,53 *г* C_6H_5SOCl в 50 *мл* CCl_4 добавляют (30 мин.) к р-ру 5,5 *г* циклогексена в 50 *мл* CCl_4, смесь выдерживают 12 час. и перегонкой выделяют **X**, выход 38%, т. кип. 123—124°/1 *мм*, $n^{25}D$ 1,5802, дающий при окислении (30%-ная H_2O_2 в CH_3COOH) *транс*-2-хлорциклогексилфенилсульфон, т. пл. 82—82,8° (из 50%-ной водн. CH_3COOH). Взаимодействием окиси циклогексена с **V** синтезируют *транс*-2-оксициклогексилфенилсульфид, выход 47%, т. кип. 130—132°/1 *мм*, превращенный действием PCl_5 в **X**. Ацетилированием **II** ($(CH_3CO)_2O$, пиридин) получают **VII**, т. кип. 93—93,6°/1 *мм*, $n^{25}D$ 1,5182. Р-ция циклогексенсульфида с CH_3COCl приводит к **VIII**, выход 39%, т. кип. 120—121°/12 *мм*, $n^{25}D$ 1,5187, d_4^{25} 1,1638. К 300 *мл* H_2S добавляют при охлаждении CO_2-ацетоном 15,5 *г* **I**, смесь облучают 2 часа и разгонкой выделяют непрореагировавший **I**, выход 14,9%, смесь **II** и **III**, выход 62,1% и неочищ. **IV**, выход 23,7%, т. кип. 170—173°/1 *мм*, $n^{25}D$ 1,5491. Окисление **IV** H_2O_2 в CH_3COOH приводит к **IX**, т. пл. 150—168° (из водн. CH_3COOH). Сообщение II см. РЖХим, 1956, 57891. Л. Б.

77939. Влияние изотопного эффекта дейтерия на окисление кумола кислородом воздуха. Бузер, Пондер, Трислер, Уайтман (Deuterium isotope effects on the air oxidation of cumene. Boozer C. E., Ponder B. W., Trisler J. C., Wightman C. E., III.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 7, 1506—1507 (англ.)

С целью изучения причин стабилизации свободных радикалов, образующихся при окислении углеводородов кислородом воздуха, и с целью выяснения способа завершения цепной р-ции определены скорости окисления при 65° кумола (**I**) и β-дейтерокумолов (**IIа** и **IIб**) (**IIа** содержит 1,4 г-атома D на 1 моль, **IIб** содержит 3,0 г-атома D на 1 моль) в хлорбензоле и в присутствии азодиизобутиронитрила в качестве катализатора. Оказалось, что в отсутствие ингибиторов отношение константы скорости окисления **I** (K_H) к константе скорости окисления **IIа** или **IIб** (K_D) равно 0,91 (для **IIа**) и 0,85 (для **IIб**). В присутствии *п*-нитрофенола (**III**) K_H/K_D = 1,05 (для **IIа**) и 1,07 (для **IIб**); в присутствии 2,4-дихлорфенола (**IV**) 1,19 (для **IIа**) и 1,27 (для **IIб**). Авторы объясняют эти результаты тем, что в стабилизации свободных радикалов большую роль играет гиперконъюгация и предполагают, что обрыв цепи происходит по схеме: $2C_6H_5C(CH_3)_2OO\cdot \rightarrow C_6H_5C(CH_3)_2OOH + C_6H_5C(CH_3) = CH_2 + O_2$. **IIа** и **IIб** синтезированы из дейтероацетона и C_6H_5MgBr. Получающийся карбинол дегидратируется в присутствии иона и олефин гидрируется в р-ре CH_3OH над Pt (из PtO_2). Р. К.

77940. Механизм аутоокисления органических соединений. Йоккуш (Der Mechanismus der Autoxydation organischer Verbindungen. Jockusch H.), Chemiker-Ztg., 1956, **80**, № 8, 241—247 (нем.)

Обзор. Библ. 50 назв. М. В.

77941. Изучение механизма окисления по Мауреру. Лангенбек, Рихтер (Studien zum Mechanismus der Maurer-Oxydation. Langenbeck Wolfgang, Richter Manfred), Chem. Ber., 1956, **89**, № 2, 202—208 (нем.)

Проведено кинетич. и препаративное исследование окисления первичных спиртов двуокисью азота (окисление по Мауреру). Спирт и N_2O_4 смешивались при 10° в молярном отношении 1 : 2 (для диолов 1 : 4). После стояния 50 час. (при 18°) удалялись нитрозные газы и остаток растворялся в эфире, р-р промывался водой. По удалении эфира и высушивании в остатке определялось кислотное число (КСЧ) (*мл* 0,1 *M* NaOH по фенолфталеину), карбонильное число (КЧ) (*мл* 0,1 *M* NaOH по гидроксиламинному способу) и нитритное число (НЧ) (*мг* КОН, эквивалентные 1 *г* смеси, содержащей нитриты). Окисление жирных первичных спиртов и диолов приводит к образованию соответствующих к-т. Для ряда спиртов даны выходы к-ты и нитритов, выраженные как КСЧ и НЧ в % к сырому продукту: *н*-гексанол, 78, 2, 13; *н*-октанол, 83, 1,57; *н*-деканол, 84, 1,18; лауриновый спирт, 85, 0,92; миристиловый спирт, 87, 0,79; цетиловый спирт 91, 0,42; стеариловый спирт 92, 0,4. Для р-ции окисления диолов определено содержание дикарбоновой к-ты в смеси (в %) бутандиол-1,4, 81, пентандиол-1,5, 73; гександиол-1,6, 96, гектандиол-1,7, 91. Опасно смешивать N_2O_4 с гликолем или нитроглицерином ввиду возможного взрыва. Бензиловый спирт на 73% переходит в бензальдегид и на 19% в бензойную к-ту. По мере удлинения алифатич. цепи выход жирноароматич. альдегидов уменьшается. 1-фенилэтанол 2 превращается на 62% в фенилуксусную к-ту и на 14% в фенилацетальдегид. При окислении 1-фенилпропанола-3 образуется только гидрокоричная к-та, выход 85%. Кинетич. измерения показали, что бензиловый спирт за 45 час. р-ции образует продукты с высоким КЧ, которое затем падает. КСЧ появляется только после периода индукции (15 час.). При образовании жирных к-т (капроновой, каприловой, каприновой, лауриновой, стеариновой и гексагидробензойной) КСЧ уже в начале р-ции растет быстро, карбонильные соединения вовсе не обнаруживаются в смесях. При действии на гексагидробензилнитрит и *н*-гексилнитрит КСЧ растет, а КЧ падает. Скорость окисления *н*-октилнитрита меньше скорости р-ции с *н*-октанолом и имеет период индукции, который исчезает при добавках к смесям небольшого кол-ва воды. Скорости окисления спирта и нитрита при добавках воды становятся одинаковыми. Отсюда сделан вывод, что нитриты являются промежуточными продуктами при окислении спиртов N_2O_4. Из смеси N_2O_4 и гексагидробензилового спирта после стояния 70 час. при —40—(—30°) выделено масло, идентичное с гексагидробензоилнитритом, полученным из гексагидробензоилхлорида и $AgNO_2$. Механизм окисления включает следующие р-ции: $RCH_2OH + N_2O_4 \rightarrow RCH_2ONO \xrightarrow{HNO_3} RC(ONO) = NOH \xrightarrow{HNO_3} RCOONO \xrightarrow{H_2O} RCOOH$. А. Я.

77942. Перенос водорода от спиртов к хинонам. Уэлс (Transfer of hydrogen from alcohols to quinones. Wells C. F.), Nature, 1956, **177**, № 4506, 483—484 (англ.)

С целью измерения относительной реакционной способности (РС) спиртов в р-циях переноса водорода исследована кинетика поглощения кислорода системой спирт — антрахинон — 2-сульфокислый Na в водн. р-ре. Для первичных спиртов РС возрастает с возрастанием длины цепи. Для гликолей РС повышается с увеличением степени метилирования углеродного атома, находящегося в α-положении к гидроксилу. РС одноосновных спиртов возрастает по мере повышения степени алкилирования α-углеродного атома, но замещение всех атомов водорода на алкил приводит к резкому снижению РС. Накопление гидроксила в молекуле спирта понижает его РС. Г. Б.

77943. Механизм электрофильного ароматического замещения. Цоллингер (The mechanism of electrophilic aromatic substitution. Zollinger Hch.), Experientia, 1956, **12**, № 5, 165—175 (англ.)

На основании обзора работ по нитрованию, галоидированию и сочетанию ароматич. соединений сделан вывод, что все эти р-ции замещения протекают по единому двуступенчатому механизму: $X^+ + ArH \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} [HAr^+X]$ (1), $[HAr^+X] + B \xrightarrow{k_2} ArX + BH^+$ (2), где X^+ — активная форма электрофильного реагента, образовавшаяся при взаимодействии молекул реагента между собой или с р-рителем; $[HAr^+X]$ — нестабильный промежуточный продукт. С этих позиций отсутствие водородного изотопного

эффекта (ИЭ) в случае сочетания 2-метоксидиазобензола с 1,4-нафтолсульфокислотой объясняется тем, что значение k_{-1} мало в этом случае и $[k_2/k_{-1}][B] \gg 1$. Наличие ИЭ, равного 6,55, при р-ции 4-хлордиазобензола (**I**) с 2-нафтол-6,8-дисульфокислотой объясняется повышенным значением k_{-1} из-за стерич. отталкиваний в HAr^+X между сульфогруппой в положении 8 и присоединившейся в положении 1 диазогруппой. При р-ции **I** с 1,3-нафтолсульфокислотой наблюдался промежуточный между первыми двумя случаями ИЭ, равный 3,0, объясняющийся меньшим отталкиванием между сульфо- и диазогруппами в этой р-ции. И. М.

77944. Реакции электрофильного и нуклеофильного замещения в бензольном кольце и уравнение Хамметта. Миллер (Electrophilic and nucleophilic substitution in the benzene ring and the Hammett equation. Miller J.), Austral. J. Chem., 1956, **9**, № 1, 61—73 (англ.)

По опубликованным ранее автором и другими исследователями данным по скоростям р-ций электрофильного и нуклеофильного замещения в бензольном ядре и величинам σ или σ* (РЖХим, 1955, 3455) построены графики $\lg k = \rho\sigma$. Вычислены значения ρ для следующих р-ций: RC_6H_4F с CH_3O^- в CH_3OH 9,20 при 0° (8,31 при 25°, 7,55 при 50°); 4-замещ. 1-хлор-2-нитробензолы с CH_3O^- в CH_3OH 3,90 при 50° (4,59 при 0°); 4-замещ. 1-хлор-2,6-динитробензолы с CH_3O^- в CH_3OH 3,80 при 0° и C_6H_5R с Br_2 или Cl_2 в CH_3COOH — 8,82 при 25°. Подробно рассматривается применимость правила Хамметта к р-циям S_N и S_E в широком диапазоне заместителей: галоиды, нитро- и метоксигруппы, метил-, фенил-, сульфогруппы и др. В р-циях нуклеофильного замещения электроноакцепторные заместители хорошо подчиняются правилу Хамметта при условии использования значений σ*; электронодонорные заместители дают значительные отклонения. В р-циях электрофильного замещения наблюдается обратная зависимость. Автор предлагает вместо констант σ или σ* пользоваться для р-ций замещения в бензольном ядре константами σ_N^{**} и σ_E^{**}, в которых находят свое отражение $+M$- и $+E$-эффекты сопряжения. Сравнение электронных влияний различных заместителей показывает, что T эффект играет существенную роль для CH_3O- и NH_2-группы в р-циях электрофильного, а для $N(CH_3)_3^+$-, NO_2- и N_2^+-группы нуклеофильного замещения. Характер влияния заместителей — галоидов в р-циях S_N и S_E определяется главным образом J-эффектом. Г. Б.

77945. Влияние $-I+M$-групп в S_N-реакциях ароматических соединений. Эпполетт, Ливерис, Луц, Миллер, Вильямс (The influence of $-I+M$ groups in aromatic S_N reactions. Heppolette R. L., Liveris M., Lutz P. G., Miller J., Williams V. A.), Austral, J. Chem., 1955, **8**, № 3, 454—457 (англ.)

Найдено, что для р-ции замещения Cl на CH_3O^- в р-ре CH_3OH энергия активации и lg фактора частоты равны соответственно для 2-хлор-3,5-динитроанизола 19 400 *кал*, 11,8 и для 1,4-дихлор-2,6-динитробензола 17 300 *кал*, 10,4. Сопоставлены эти и полученные ранее (J. Chem. Soc., 1952, 3550) константы скоростей замещения Cl-, CH_3O- и NH_2-групп соответствующих нитро- и динитробензолов в зависимости от их орто-, мета- и пара-положения. В ряду заместителей Cl, CH_3O, NH_2 — I-эффект уменьшается, $+M$-эффект растет. В. А.

77946. Константы кислотности бензолсульфонамидов и влияние на них замещения. Вилли (Die Aciditätskonstanten von Benzolsulfonamiden und ihre Beeinflussbarkeit durch Substitution. Willi A. V.), Helv. chim. acta, 1956, **39**, № 1, 46—53 (нем.; рез. англ.)

Потенциометрически, а в случае малорастворимых соединений спектрофотометрически, измерены величины pK (при 20° и ионной силе $\mu = 0{,}1$) сульфамидных соединений типа $XC_6H_4SO_2NH_2$ (**I**), $XC_6H_4SO_2NHC_6H_5$ (**II**) и $C_6H_5SO_2NHC_6H_4X$ (**III**). Соединения **I** и **II** отличаются тем, что в них X находится в сульфонатном фенильном кольце, отделенном от NH-группы изолирующим атомом S, тогда как X в **III** находится в фенильном кольце, непосредственно связанном с NH-группой. Ниже приведены последовательно X и величины pK, получающиеся при его введении в **I**, **II** и **III**: H, 10,00, 8,31, 8,31; *n*-CH_3, 10,17, 8,46, 8,64; *n*-OCH_3, 10,22, 8,66, 8,70; *n*-Cl, 9,77, 7,98, 7,93; *n*-NO_2, 9,14, 7,415, 6,20; *м*-NO_2, 9,195, 7,50, 6,94; *n*-NH_2, 10,575, 8,89, 9,05; *n*-CH_3CONH, 10,02, —, —; *n*-$COCH_3$, —, —, 6,94; *n*-COO^-, —, —, 7,75; *м*-OH и *n*-COO^-, —, —, 7,61. За исключением значения для X = *n*-NH_2, полученные данные согласуются с ур-нием Хамметта. Значения ρ для **I** (1,06) и для **II** (1,16) близки между собой и отличаются от ρ для **III**, равного 1,74. Рассмотрение литературных данных показывает, что во всех случаях, когда заместитель находится в фенильном кольце, непосредственно связанном с реактивной группой, величины ρ колеблются от 1,7 до 2,8, тогда как при наличии отделяющего атома ρ имеет значение 1,00 ± 16%. Обсуждение полученных результатов приводит к выводу, что величина ρ определяется не только чисто электростатич. эффектом, но также мезомерным и индуктивным влиянием заместителя. Н. С.

77947. Эффект сопряжения диметилсульфониевой и триметиламмониевой групп. Бордуэлл, Бутан (Conjugative effects of dimethylsulfonio $[(CH_3)_2S^+]$ and trimethylammonio $[(CH_3)_3N^+]$ groups. Bordwell F. G., Boutan Pierre J.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 1, 87—91 (англ.)

В продолжение работ по сопряжению групп, содержащих серу (см. РЖХим, 1956, 61376), измерены константы кислотности фенолов и тиофенолов, имеющих группу $(CH_3)_3N^+$, и бензойных к-т и фенолов с группой $(CH_3)_2S^+$. УФ-спектры и сопоставление значений σ для заместителей в мета- и пара-положении показывают наличие сопряжения группы $(CH_3)_2S^+$ с *n*-OH-группой и отсутствие этого эффекта для $(CH_3)_3N^+$. Одинаковый характер влияния групп $(CH_3)_2S^+$ и CH_3SO_2 на положение максимума поглощения производных бензола и сходство эффекта сопряжения в обоих случаях доказывают, что определяющим для появления эффекта сопряжения является атом S, а не наличие связи S=O. Найдены следующие значения pK_a (средние) в воде при 25° (перечисляются катион, анион, pK_a): *n*-$(CH_3)_2S^+C_6H_4OH$ (**I**), *n*-$CH_3C_6H_4SO_3^-$ (**а**), 7,30; **I**, *n*-$BrC_6H_4SO_3^-$ (**б**), 7,30; *м*-$(CH_3)_2S^+C_6H_4OH$ (**II**), **б**, 7,67; *n*-$(CH_3)_3N^+C_6H_4OH$ (**III**), **а**, 8,34; *м*-$(CH_3)_3N^+C_6H_4OH$ (**IV**), **а**, 8,04; *n*-$(CH_3)_2S^+C_6H_4$-COOH (**V**), **а**, 3,30; *м*-$(CH_3)_2S^+C_6H_4COOH$ (**VI**), **а**, 3.20. Кажущиеся pK_a (средние) в 48% спирте при 25°: *n*-$(CH_3)_3N^+C_6H_4SH$ (**VII**), **а**, 5,68; *м*-$(CH_3)_3N^+C_6H_4SH$ (**VIII**), **б**, 5,47. Алкилирование *м*-броманилина $(CH_3)_2SO_4$ по описанному методу (Gilman, Banner, J. Amer.Chem. Soc., 1940, **62**, 344) дает с выходом 56% *м*-бромдиметиланилин (**IX**), т. кип. 147—148°/30 *мм*, т. пл. 10—10,5°. Из **IX** получают Li-реагент (0,25 моля **IX**, 0,55 моля Li), который с пропиленсульфидом (0,25 моля) образует *м*-$(CH_3)_2NC_6H_4SH$, выход 46%, т. кип. 82—83°/0,6 *мм*, $n^{25}D$ 1,6173. Аналогично получен с выходом 78% параизомер, т. кип. 74—75°/0,2 *мм*, т. пл. 33—33,7°. Аммониевые соли синтезированы по ранее описанному методу (Marvel и др., J. Amer. Chem Soc., 1929, **51**, 3638), перекристаллизованы из спирта-этилацетата или спиртаэфира (указана соль, выход в %, т. пл. в ° С): **IIIа**, 85, 178—179; **IVа**, 55, 142—144; **VIIа**, 76, 210—211; **VIIIб**, 48, 140—141. Для получения сульфониевых солей $RSCH_3$ нагревали с удвоенным молярным кол-вом *n*-$CH_3C_6H_4SO_3$-CH_3 (**X**) или *n*-$BrC_6H_4SO_3CH_3$ в течение 1—2 час. в

кипящем толуоле (метод А) или при 100—150° без р-рителя (метод Б); в последнем случае выходы были на 15—35% выше (перечислены соль, метод получения, выход в %, т. пл. в ° С): **Ia**, —, 90, 76—78 (1 молекула кристаллизационной воды); **Iб**, —, 80, 124—125 (высушивание при 65°/10 *мм*); **IIб**, А, 83, 103—104; **Va**, Б, 80, 176—177; **IVa**, Б, 96, 196—197. **II**-пикрат получен добавлением продукта взаимодействия 0,01 моля *м*-$HOC_6H_4SCH_3$ и 0,025 моля **X** к 0,01 молю пикриновой к-ты, выход 60%, т. пл. 175—176° (из сп.). Аналогично синтезирован **I**-пикрат, выход 86%, т. пл. 184—185°. Синтез **II**-J^- (Zincke, Ebel, Ber., 1914, **47**, 923) идет с выходом 70%, т. пл. 96—96,5°. При нагревании 0,02 моля $(CH_3)_2SO_4$ с 0,01 моля *п*-$HOC_6H_4SCH_3$ или 0,014 моля *п*-$NO_2C_6H_4SCH_3$ получен **I**-$CH_3SO_4^-$, выход 83%, т. пл. 92—93° (из CH_3OH-этилацетата), и *п*-$(CH_3)_2S^+C_6H_4NO_2 \cdot CH_3SO_4^-$, выход 95%, т. пл. 157—158,5° (из сп.). Перхлорат диметилфенилсульфония получен с выходом 80%, т. пл. 158—160° (разл.). Г. Б.

77948. Эффекты сопряжения в группировках, содержащих двухвалентную серу. Бордуэлл, Бутан (Conjugative effects in divalent sulfur groupings. Bordwell F. G., Boutan Pierre J.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 4, 854—860 (англ.)

На основании измерения констант диссоциации ряда в-в общей ф-лы RC_6H_4COOH (**I**), RC_6H_4OH (**II**) и RC_6H_4SH (**III**) и сопоставления вычисленных значений σ для одних и тех же R в мета- и пара-положении (см. РЖХим, 1956, 61376 и пред. реф.) авторы делают вывод, что порядок влияния заместителя в сопряжении электронодонорного типа следующий: $(CH_3)_2N > CH_3O > CH_3S$ и $CH_3CONH > CH_3COO > CH_3COS$. Этот же порядок выражает степень активирующего влияния групп при ароматич. замещении. Константы кислотности и УФ-спектры указывают на незначительную величину сопряжения электроноакцепторного типа групп SH, SCH_3, $SCOCH_3$ и SCN с группами *п*-OCH_3 или *п*-O^-. Для проявления этого сопряжения в группировках, содержащих двухвалентную серу, необходимо присутствие такого сильного электронодонорного заместителя, как карбанион. Получены следующие значения констант диссоциации при 25° (перечисляются R, pK_a средние). Для **I** в 50 об. % спирте: *м*-CH_3COO, 5,16; *п*-CH_3COO (**Ia**), 5,29; *м*-CH_3COS (**Iб**), 5,17; *п*-CH_3COS, 5,09; *м*-CH_3CONH, 5,35; *п*-CH_3CONH, 5,68; *п*-SCN (**Iв**), 4,97. Для **II** в воде: *м*-CH_3S, 9,42; *п*-CH_3S, 9,47; *м*-$(CH_3)_2N$, 9,85; *п*-$(CH_3)_2N$, 10,22; *п*-CH_3COS (**IIa**), 8,88; *п*-SCN (**IIб**), 8,57. Для **III** в 48 об. % спирте: *м*-$(CH_3)_2N$, 7,94; *п*-$(CH_3)_2N$, 8,37. **Iб** получен 15-минутным встряхиванием и последующим подкислением смеси 0,05 моля $(CH_3CO)_2O$ (**IV**), 0,04 моля *м*-HSC_6H_4COOH, 0,10 моля KOH, 50 *г* льда и 56 *мл* воды, выход 64%, т. пл. 152—153° (из бзл.-гексана). Аналогично приготовлен **Ia** с выходом 60%, т. пл. 202,5—203,5° (из хлф-бзл.). Для синтеза **IIa** 0,065 моля **IV**, 0,057 моля монотиогидрохинона, 0,06 моля NaOH, 20 *мл* воды и 60 *г* льда встряхивают 10 мин., подкисляют CH_3COOH и экстрагируют $CHCl_3$, выход 44%, т. пл. 85—86°. В-во дает сине-коричневую окраску с $FeCl_3$. Для получения **Iв** р-р диазотированной *п*-$NH_2C_6H_4COOH$ (0,25 моля) постепенно приливают при 0° к 50 *г* KCNS и взвеси CuCNS (приготовлена медленным нагреванием смеси 0,25 моля $CuSO_4$, 0,50 моля KCNS и 100 *мл* воды). Экстрагируют эфиром (10 раз по 100 *мл*), обрабатывают экстракт 200 *мл* насыщ. р-ра $NaHCO_3$, подкисляют водн. слой и выпавший осадок кипятят в 1 *л* воды, затем фильтруют. **Iв** выпадает при охлаждении фильтрата, выход 23%, т. пл. 209—210° (из бзл.-гексана). **IIб** получен медленным бромированием (0,31 моля Br_2) взвеси 0,28 моля фенола, 1,0 моля NaCNS в 200 *мл* CH_3OH, насыщ. NaBr, выход 79%, т. пл. 62—63° (из водн. CH_3OH, затем бзл.-гексана). Ацетилирование C_6H_5SNa **IV** по Шоттену—Бауманну дает фенилтиоацетат (**V**) с выходом 84%, т. кип. 89—90°/7—8 *мм*, $n^{25}D$ 1,5681. C_6H_5SCN (**VI**) синтезирован диазотированием р-ра 0,27 моля *п*-тиоцsecuranилина и 0,86 моля H_2SO_4 в 250 *мл* спирта, отгонкой с водяным паром, насыщением отгона NaCl и экстракцией эфиром, выход 62%, т. кип. 89—90°/8 *мм*, $n^{25}D$ 1,5712. Приведены кривые УФ-спектров для **IIa**, **IIб**, *п*-$CH_3COSC_6H_4O^-$, **V**, **VI** и *п*-$NCSC_6H_4O^-$. Г. Б.

77949. Комплексообразующие красители. Сообщение I. Основы действия сульфамид- и метилсульфонгруппы в красителях. Значение σ Хамметта и эффект сольватации. Цоллингер, Витвер (Grundlagen der Wirkung von Sulfamid- und Methylsulfongruppen in Farbstoffen: Hammett's σ-Werte und Solvatationseffekte. 1. Mitteilung über Komplexfarbstoffe. Zollinger Hch., Wittwer C.), Helv. chim. acta, 1956, **39**, № 2, 347—356 (нем.; рез. англ.)

С целью исследования механизма крашения новыми протравными красителями, содержащими сульфамидную группу, определены значения σ для этой группы и сопоставлены с величинами σ для SO_2CH_3-, SO_3- и CN-групп. Несовпадение значений σ *п*-SO_2NH_2, вычисленных из pK *п*-аминобензосульфамида и *п*-сульфамида бензойной к-ты (0,94 и 0,62), указывает на наличие мезомерного эффекта, который имеет место также и в случае SO_3CH_3-группы. Однако этот эффект не играет существенной роли в специфич. поведении красителей, образующих с Cr комплекс типа 1 : 2 (1 *экв* металла на 2 *экв* красителя). Такие красители не должны содержать CN-заместителей, так как нитрильная группа очень плохо сольватируется в водн. среде, о чем свидетельствуют результаты определения растворимости в воде (при 25 и 80°) производных толуола *п*-$RC_6H_4CH_3$($R = SO_2NH_2$, SO_3CH_3 и CN) и давление паров воды над этими р-рами. Методом потенциометрич. титрования $4 \cdot 10^{-3}$ н. р-ров в 0,1 н. KCl при 25° получены следующие значения pK: *м*-$NH_2C_6H_4SO_2NH_2$ 2,90 ($\pm$ 0,03); *п*-$NH_2C_6H_4SO_2NH_2$ 2,10 ($\pm$ 0,05); *м*-$HOOCC_6H_4SO_2NH_2$ 3,54 ($\pm$ 0,02) и *п*-$HOOCC_6H_4SO_2NH_2$ 3,47 ($\pm$ 0,02). Г. Б.

77950. Ионы карбония. III. Ароматическое нитрование и кислотная функция C_0. Дино, Стейн (Carbonium ions. III. Aromatic nitration and the C_0 acidity function. Deno N. C., Stein Richard), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 3, 578—581 (англ.)

В целях подтверждения общего характера ур-ния $\lg k = -C +$ const (1), связывающего константу скорости и кислотную функцию (РЖХим, 1956, 46505) при кислом катализе р-ций, идущих через промежуточный ион карбония, методом спектроскопии изучена кинетика нитрования анизола, бензола, бензонитрила и фтор-, хлор- и бромбензола в серной к-те различной конц-ии при действии избытка HNO_3. Несоответствие полученных данных ур-нию (1) авторы объясняют различием в структуре и размерах промежуточного иона NO_2^+ и *трет*-алкилкатиона, для которого было выведено ур-ние (1). Сообщение II см. РЖХим, 1956, 46506. Г. Б.

77951. Ионы карбония. IV. Изучение триарилметилкатионов с помощью дейтерия. Дино, Эванс (Carbonium ions. IV. Deuterium experiments with triarylmethyl cations. Deno N. C., Evans Wm. L.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 3, 582—584 (англ.)

Изучено влияние замещения водорода на дейтерий на положение равновесия р-ции $Ar_3COH + H^+ \rightleftarrows Ar_3C^+ + H_2O$ в 10, 28, 50 и 73%-ной H_2SO_4 и в 6%-ной HNO_3 при 25 $\pm$ 0,2°. На примерах 4,4-диметокситрифенилметанола, 4-метокситрифенилметанола, трифенилметанола и 4,4-динитротрифенилметилхлорида, содержащих 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 и 100 мол. % D измерено отно-

XUM

шение констант равновесия K_n / K_H (где $K_n = [R^+] \cdot [ROH+ROD]^{-1}$, индекс n есть молярная доля D в системе, $K_H = [R^+] \cdot [ROH]^{-1}$. Показано, что при 100%-ном содержании D ($n=1$) найденное отношение K_D / K_H во всех случаях удовлетворительно совпадает с вычисленным по методу Батлера (Butler и др., J. Chem. Soc., 1937, 330; 1938, 958). Показано далее, что **III** и 4,4′, 4′-триметилтрифенилкарбинол не обменивают водород С—Н-связей в 50- и соответственно 40%-ной H_2SO_4 (содержащей 95% D) за 6 час. при 25°. На этом основании сделан вывод об отсутствии в этих условиях равновесия катиона Ar_3C^+ с хиноидными структурами типа (А), ибо их обратимое образование должно было бы привести к обмену Н на D в пара- и орто-положениях. Методы определения K_H и K_D описаны в сообщении **I**, РЖХим, 1956, 46505. Р. К.

$(n\text{-}CH_3C_6H_4)_2C{=}C_6H_4{=}CH_2$ А

77952. Влияние величины кольца на енолизацию и кислотность α-карбэтокси- и α-ацилциклоалканонов. Р а с с е л л (The effect of ring size on the enolization and acidity of α-carbethoxy and α-acylcycloalkanones. R u s s e l l P e t e r B.), Chemistry and Industry, 1956, № 17, 326—327 (англ.)

На основании анализа литературных данных по кислотности, енолизируемости и другим хим. свойствам α-карбэтокси- и α-ацилпроизводных циклопентанона (**I**) и циклогексанона (**II**) автор объясняет отклонения от правила Кляйзена различной структурой енольных форм производных **I** и **II**. Характер енола зависит от структуры соответствующего иона, которая, в свою очередь, связана, с величиной кольца. Пятичленное кольцо благоприятствует структуре с экзоциклич. двойной связью, а шестичленное — эндоциклич. структуре. Указывается, что образование внутрикомплексного соединения в гидроксильном р-рителе не играет столь существенной роли в кислотности енольных форм β-кетоэфиров, как это считалось ранее. Г. Б.

77953. О выделении катионоидных промежуточных комплексов реакций электрофильного замещения ароматических соединений и о применении их, как замещающих реагентов. О л а, К у н (Über die Isolierung der kationoiden Zwischenkomplexe der elektrophilen aromatischen Substitutionsreaktionen und ihre Anwendung als Substitutionsagenten. O l a h G., K u h n S.), Naturwissenschaften, 1956, **43**, № 3, 59—60 (нем.)

Выделены и исследованы стабильные комплексы катионов с фторборатом. Алкилфторбораты (RBF_4) могут применяться для прямого алкилирования ароматич. ядра. Фторборат нитрония NO_2BF_4 оказался исключительно сильным нитрующим реагентом электрофильного характера. С помощью нитрозилфторбората $NOBF_4$ можно производить нитрозирование. Фторборат сульфония $SO_2(OH)BF_4$ способен сульфировать ароматич. соединения в органич. растворителях. А. К.

77954. Нитрамины и нитрамиды. Часть X. Доказательство образования алкилкатионов при кислотно-катализируемом разложении (+)- *втор*-бутилнитрамина и О-метил-N-неопентилнитрамина. Б р у к, Д е н т о н, Л а м б е р т о н (Nitramines and nitramides. Part X. The formation of alkyl cations during acid-catalysed decomposition: evidence from (+)-sec.-butylnitramine and O-methyl-N-neopentylnitramine. B r u c k P e t e r, D e n t o n I. N., L a m b e r t o n A l e x H.), J. Chem. Soc., 1956, Apr., 921—925 (англ.)

Разложение (+)-$C_2H_5CH(CH_3)NHNO_2$ (**I**) и О-метил-N-неопентилнитрамина (**II**) при 84° в разб. HCl или H_2SO_4 сопровождается промежуточным образованием соответствующих катионов $(CH_3)(C_2H_5)C^+H$ (**III**) и $(CH_3)_3CC^+H_2$ (**IV**). Образование **III** доказано тем, что **I** превращается в *рац*-$C_2H_5CH(CH_3)OH$. Для доказательства промежуточного образования **IV** разложение **II** проведено в 20%-ной H_2SO_4 в присутствии бихромата в качестве окислителя; при этом доказано образование ацетона. Известно, что образование **IV** всегда сопровождается перегруппировкой в $(CH_3)_2C^+C_2H_5$, который затем дает $(CH_3)_2(C_2H_5)COH$ (**V**); при окислении **V** получается ацетон. Если бы разложение **II** не сопровождалось образованием **IV**, то вместо **V** был бы получен неопентиловый спирт, при дальнейшем окислении которого были бы получены $(CH_3)_3CCHO$, $(CH_3)_3CCOOH$, $(CH_3)_2CHCOCH_3$, но не ацетон, образование которого таким образом доказывает промежуточное существование **IV** при разложении **II**. Описано разделение *втор*-бутиламина (**VI**) на антиподы с помощью (+)-винной к-ты. Получены (+)-**VI**, d_4^{20} 0,731, $[\alpha]^{20}$ D + 7,48° (здесь и ниже в воде) и (—)-**VI**, d_4^{19} 0,728, $[\alpha]^{19}$ D—7,64°; тартрат (+)-**VI**, т. пл. 139—140°, $[\alpha]^{21}$ D + 18,1°; моногидрат тартрата, т. пл. 96°, $[\alpha]^{21}$ D+16,8°; тартрат (—)-**VI**, т. пл. 138—139°, $[\alpha]^{20}$ D + 19,8°; и моногидрат, т. пл. 85°, $[\alpha]^{21}$ D + 17,8°; уретан (+)-**VI**, d_4^{21} 0,945, $[\alpha]^{21}$ D+19,3°, нитроуретан (+)-**VI**, d_4^{19} 1,098, $[\alpha]^{19}$ D+10,2°; **I**, т. кип. 101°/10 *мм*, $[\alpha]^{21}$ D+28° (*с* 0,47; вода); +40° (*с* 4,1; сп.). Часть IX см. РЖХим, 1956, 50665. Р. К.

77955. Изучение механизма гидролиза с помощью тяжелого изотопа кислорода. I. Гидролиз этилпропионата в щелочной среде. К у р с а н о в Д. Н., К у д р я в ц е в Р. В., Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 1, 1040—1041

С помощью O^{18} изучен механизм щел. гидролиза этилового эфира пропионовой к-ты (**I**). Показано, что гидролиз **I** происходит с разрывом ацил-кислородной связи. Это следует из того, что при гидролизе **I**, содержащего в эфирном положении избыток O^{18}, обычной водой получается C_2H_5OH, содержащий весь избыток O^{18} из **I** и C_2H_5COOH с нормальным изотопным составом кислорода. **I** синтезирован по следующей схеме: $CH_3CHO + H_2O^{18} \rightleftarrows CH_3CHO^{18} + H_2O$; $CH_3CHO^{18} \xrightarrow[H_2\ Ni]{130^\circ} C_2H_5O^{18}H$; $C_2H_5COCl + C_2H_5O^{18}H \rightarrow C_2H_5COO^{18}C_2H_5 + HCl$. Изотопный анализ кислорода проводился методом исчерпывающего гидрирования. По мнению авторов, этот метод свободен от принципиальных недостатков, имеющихся в методике Поляньи, изучавшего с помощью O^{18} щел. гидролиз амилацетата (Polanyi, Szabo, Trans. Faraday Soc., 1934, **30**, 508). Р. К.

77956. Механизм щелочного гидролиза метилового эфира 2,4,6-триметилбензойной кислоты. Б е н д е р, Д ь ю и (The mechanism of alkaline hydrolysis of methyl 2,4,6-trimethylbenzoate. B e n d e r M y r o n L., D e w e y R a y S.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 2, 317—319 (англ.)

Изучен щел. гидролиз метилового эфира 2,4,6-триметилбензойной к-ты (**I**) при 126,0 ± 0,1° в р-ре 60% диоксана и 40% (по объему) воды, содержащей избыток H_2O^{18}. Масс-спектрометрич. изотопный анализ CO_2, полученного из триметилбензойной к-ты (**II**), выделенной после гидролиза, показал, что в **II** вошел один атом кислорода из воды. Из этого следует, что при гидролизе **I** рвется ацил-кислородная связь. Было найдено, что **I** во время гидролиза подвергается изотопному кислородному обмену с средой. Отношение константы скорости гидролиза к константе скорости обмена равно 6,8±0,5. Следовательно, при щел. гидролизе **I**, так же как и при щел. гидролизе этилового эфира бензойной к-ты (**III**) имеет место образование промежуточного продукта типа $ArC(OH)(OR)O^-$, через который протекает как обмен, так и гидролиз. Гидролиз **I** идет значительно медленнее, чем гидролиз **III**, вследствие гораздо большей энергии активации первого процесса, но механизм р-ции не изменяется, несмотря на исключительные пространственные затруднения, имеющиеся в молекуле **I**. Р. К.

77957. Энергия активации щелочного гидролиза насыщенных алифатических эфиров. Халонен (Activation energies in the alkaline hydrolysis of saturated aliphatic esters. Halonen Eero A.), Acta chem. scand., 1956, 10, № 3, 485—486 (англ.)

Получены следующие значения констант скорости k, энергии активации E и предэкспонента A для р-ции щел. гидролиза насыщ. алифатич. эфиров общей ф-лы $RCOOC_2H_5$ (перечисляются R, k в *л моль*$^{-1}$ *сек*$^{-1}$ при 0, 20 и 40°, E в *кал*, $\lg A$): CH_3, 0,0177, 0,0764, 0,284, 117900, 7,68; C_2H_5, 0,0170, 0,0657, 0,206, 10590, 6,71; *н*-C_3H_7, 0,00906, 0,0361, 0,111, 10660, 6,49; *изо*-C_3H_7, 0,00621, 0,0226, 0,0678, 10170, 5,93. Сопоставляя полученные результаты с данными для $HCOOC_2H_5$ (РЖХим, 1956, 3441), автор подробно рассматривает характер изменения кинетич. констант, принимая, что различие в энергии активации определяется главным образом наличием или отсутствием сопряжения, а разница в характере индуктивных и пространственных влияний обусловливает изменение величины предэкспонента. Г. Б.

77958. Пространственные факторы, облегчающие гидролиз сложных эфиров. Хенбест, Ловелл (Facilitation of ester hydrolysis. Henbest H. B., Lovell B. J., Miss), Chemistry and Industry, 1956, № 15, 278 (англ.)

Правило Бартона (Experientia, 1950, 6, 316), согласно которому сложные эфиры экваториальных спиртов в ряду циклогексана омыляются легче, чем их аксиальные эпимеры, не соблюдается, если между аксиальной сложноэфирной группой и находящимся в мета-положении гидроксилом существует внутримолекулярная водородная связь. Так, при изучении скорости гидролиза 3-ацетатов холестандиола-3 β, 5 (**I**), холестандиола-3 α, 5 (**II**), копростандиола-3 α, 5 (**III**) и копростандиола-3 β, 5 (**IV**) (в **I** и **III** ацетоксигруппа экваториальна, а в **II** и **IV** — аксиальна) с $NaHCO_3$ в водн. CH_3OH (20°, 65 час.) получены следующие результаты (указан выход диола в %): **I**, 18; **II**, 70; **III**, 13; **IV**, 78. Изучение ИК-спектров **I**—**IV** (в CCl_4) указывает на наличие водородной связи в **II** и **IV**, так как по сравнению с **I** и **III** в **II** и **IV** полоса карбонильной группы смещена в сторону бо́льших, а полоса С — О-связи — в сторону меньших частот (для **I** и **III** $\nu_{макс}$ 1731, 1236 *см*$^{-1}$; для **II** и **IV** $\nu_{макс}$ 1744, 1224 *см*$^{-1}$). Водородная связь в **II** и **IV** усиливает ненасыщ. характер карбонильной группы и увеличивает ее реакционную способность по отношению к нуклеофильным реагентам. Л. Б.

77959. Пространственные соотношения между ионизацией арилалкилхлоридов и диссоциацией ионов анилиния. Части II и III. Бадделн, Чадуик, Тейлор (Steric relations between ionisation of aralkyl chlorides and dissociation of anilinium ions. Part II. III. Baddeley G., Chadwick J., Taylor H. T.), J. Chem. Soc., 1956, Febr., 448—450, 451—456 (англ.)

Часть II. Измерены скорости этанолиза ряда хлоридов третичных арилалкилов $C_6H_5CRR'Cl$ и *о*-$CH_3C_6H_4CRR'Cl$ при 0 и 25°. Приведены значения константы скорости р-ции k, энергии активации и предэкспоненциального множителя. Скорости сольволиза хлоридов $C_6H_5CR_2Cl$ уменьшаются при переходе от $R = CH_3$ к $R = C_2H_5$ ($10^7 k_0$ в сек$^{-1}$ равно соответственно 147 и 2,82), по-видимому, вследствие внутримолекулярного стерич. взаимодействия третичной метильной группы и бензольного кольца. Сопоставление k с константами диссоциации соответствующих ионов анилиния $C_6H_5NRR'H^+$ и *о*-$CH_3C_6H_4NRR'H^+$ подтверждают найденную ранее (см. часть I, РЖХим, 1955, 34074) закономерность, что в ряду хлоридов и аминов, расположенных в порядке возрастания стерич. препятствий р-циям ионизации хлоридов и диссоциации ионов анилиния, наиболее основным аминам соответствуют наименее реакционноспособные хлориды.

Часть III. Измерена скорость сольволиза 1-арилциклоалкилхлоридов $C_6H_5\overline{CCl(CH_2)_{n-2}CH_2}$ (**I**), где $n = 5$, 6 и 7 (**Ia, б, в**), и их *о*-метильных производных (**IIa, б, в**) в абс. этаноле при 0 и 25° и основность соответствующих аминов $C_6H_5\overline{N(CH_2)_{n-2}CH_2}$ (**III**) и их *о*-метильных производных (**IV**) в 50%-ном водн. этаноле при 20°. Значения констант скорости этанолиза при 0° (10^5 сек$^{-1}$), энергии активации в *ккал* и предэкспоненциального множителя (сек$^{-1}$) для **Ia** 108, 17,3, $0{,}37 \cdot 10^{11}$; **Iб**, 0,160, 23,5, $76 \cdot 10^{11}$; **Iв** 30,2, 20,8, $105 \cdot 10^{11}$. Скорость сольволиза хлоридов уменьшается в порядке $n = 5 > 7 > 6$. Реакционная способность хлоридов, по-видимому, обусловлена двумя стерич. факторами: взаимодействием ароматич. и алициклич. половины молекулы и изменением конфигурации алициклич. части молекулы в процессе ионизации. Значения отрицательных логарифмов констант гидролиза соответствующих ионов анилиния при 20° ($pK_г$) для [**IIIa** 3,71, **IIIб** 4,60; **IVa** 4,88; **IVб** 5,20; пирролидина (**V**) 10,37; 1-метил-**V**, 9,82; пиперидина (**VI**) 10,14; 1-метил-**VI** 9,24; азациклогептана (**VII**) 10,30; 1-метил-**VII** 9,68. Так как основность аминопроизводных повышается в указанном порядке, авторы принимают, что в этом же направлении возрастают стерич. препятствия ионизации хлоридов и диссоциации соответствующих ионов анилина. Аналогичное объяснение выдвинуто взамен предложенного ранее (Brown и др., J. Amer. Chem. Soc., 1939, 61, 2597) и для сольволиза хлоридов *о*-$\overline{C_6H_4CHCl(CH_2)_{n-3}}$. 1-хлорфенилциклогексан получен с выходом 98% (по анализу на хлор) пропусканием HCl (3 часа) через смесь 1-фенилциклогексанола (5 *г*), безводн. $CaCl_2$ (10 *г*) и петр. эфира (500 *мл*). Так же получены 1-хлор-*о*-толилциклогексан (выход 95%) и 1-хлорфенилциклогептан (выход 98%). Строение хлоридов доказано гидролизом и идентификацией образовавшихся спиртов. Фенилциклопентен-1 получен действием 90%-ной муравьиной к-ты (100 *мл*) на фенилциклопентанол-1 (20 *г*), выход 16 *г*, т. кип. 107—108°/12 *мм*, т. пл. 22—23°. Аналогично получен *о*-толилциклопентен-1, т. кип. 116—117°/30 *мм*. Амины были получены восстановлением соответствующих имидов $LiAlH_4$. 1-*о*-толилпирролидин (**IVa**), т. кип. 116—118°/10 *мм*; пикрат т. пл. 138°. 1-*о*-толилпиперидин, т. кип. 115—116°/10 *мм*; пикрат т. пл. 150°. Восстановлением N-метил-2-капролактама получен 1-метил-**VII**, т. кип. 146°; пикрат, т. пл. 202°. Г. Б.

77960. Механизм гидролиза циклических сульфидов. Бантон, Мар, Ллуэллин, Пирсон, Притчард (The mechanisms of hydrolysis of cyclic sulphites. Bunton C. A., Mare P. B. D., Llewellyn D. R., Pearson R. B., Pritchard J. G.), Chemistry and Industry, 1956, № 22, 490 (англ.)

Изучен гидролиз этиленсульфита (**I**) водой, содержащей избыток H_2O^{18}, в щел. и кислой средах. В обоих случаях гидролиз протекает с разрывом связей S — O, так как этиленгликоль, выделенный после р-ции, не содержит избытка O^{18}. Изучена кинетика кислого гидролиза 1,2-сульфитов: **I**, пропиленсульфита (**II**) и 3-хлорпропиленсульфита (**III**). Различие в строении сульфитов мало влияет на скорость их гидролиза. На этом основании авторы предполагают, что гидролиз **II** и **III** также идет с разрывом S — O связей. Изучение кинетики кислого гидролиза 1,3-сульфитов: 1,3-бутиленсульфита (**IV**) и триметиленсульфита (**V**), показало, что скорость гидролиза **IV** и **V** больше, чем скорость гидролиза **I**, **II** и **III**. Р. К.

77961. Влияние природы заместителей на скорость гидролиза ароматических сульфохлоридов. Виз-

герт Р. В., Савчук Е. К., Науч. зап. Львовск. политехн. ин-та, 1956, вып. 22, 39—48

С целью установления влияния характера заместителя, положения и накопления одноименных групп в молекуле ароматич. сульфохлоридов на скорость р-ции, изучена кинетика гидролиза 11 замещ. сульфохлоридов общей ф-лы $RC_6H_4SO_2Cl$ в 70 об.%-ном водн. диоксане при 30—50° (для 4-нитро- и 3,5-динитро- при 0 и 15°). Получены следующие значения констант ур-ния Аррениуса (перечисляются R, E в *кал*, lgZ): 4-CH_3O, 14552, 7,98; 4-CH_3, 13813, 7,50; 4-CH_3CONH, 13035, 7,06; 2-NO_2, 13656, 7,51; 2,5-Cl_2, 12873, 7,03; H, 13432, 7,40; 4-Br, 12313, 6,80; 4-Cl, 12313, 6,80; 3-NO_2, 11000, 6,39; 4-NO_2, 10355, 6,34; 3,5-$(NO_2)_2$, 9112, 5,93. По влиянию на скорость гидролиза заместители располагаются в ряд: 3,5-$(NO_2)_2$ > 4-NO_2 > 3-NO_2 > 4-Cl > 4-Br > 2,5-Cl_2 > H > 2-NO_2 > 4-CH_3CONH > 4-CH_3 > 4-CH_3O. Группы, обладающие бо́льшим сродством к электрону чем H, увеличивают скорость гидролиза, а обладающие меньшим сродством — уменьшают. Сопоставление полученных данных с данными по алкоголизу бензолсульфохлоридов (Tommilla E., Hirsjarvi P., Acta chem scand., 1951, **4**, 659) показывает, что влияние заместителей на скорости гидролиза и алкоголиза однотипно. Зависимость скорости гидролиза от положения заместителя показана на примере нитрогруппы: *n*-NO_2 > *м*-NO_2 > H > *о*-NO_2; замедляющее влияние о-нитрогруппы, по-видимому обусловлено орто-эффектом. Введение двух нитрогрупп, расположенных симметрично, значительно ускоряет р-цию. 2,5-дихлорбензолсульфохлорид реагирует в 1,5 раза медленнее 4-хлорбензолсульфохлорида, вследствие неравноценного положения Cl в кольце. Скорость гидролиза сульфохлоридов в присутствии диоксана определяется способностью серы давать промежуточный комплекс с р-рителем. Введение электроотрицательных заместителей увеличивает положительный заряд на сере и тем самым способствует образованию комплекса. Энергия активации гидролиза сульфохлоридов уменьшается в ряду вода > водно-ацетоновый р-р > водно-диоксановый р-р. Существует линейная зависимость между логарифмами констант скорости гидролиза сульфохлоридов и констант диссоциации соответствующих к-т.

Г. Б.

77962. Исследование алифатических сульфосоединений. IV. Неопентилметансульфохлорид. Скотт, Гордон (A study of aliphatic sulfonyl compounds. IV. Neopentylmethanesulfonyl chloride. Scott Robert B., Jr, Gordon Martin J.), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 4, 385—387 (англ.)

С целью определения степени пространственного влияния CH_3-группы в зависимости от ее местоположения в молекуле сульфохлоридов синтезирован 2,2-диметилбутан-4-сульфохлорид (**I**) и определена константа скорости *k* его сольволиза р-ром HCl в спирте при 84°. Близость *k*, равной 0,092 мин$^{-1}$ к значению *k*, найденному для р-ции октан-1-сульфохлорида (0,089 мин.$^{-1}$) (см. РЖХим, 1955, 26077), показывает, что две CH_3-группы в γ-положении, имеющиеся в молекуле **I**, не вызывают пространственных затруднений в р-ции этанолиза. Этот вывод подтверждается равенством скоростей р-ции спирт. р-ра HCl с этиловыми эфирами неопентилметансульфокислоты (k = 0,051 мин.$^{-1}$, в отсутствие HCl k=0,003 мин.$^{-1}$) и октан-1-сульфокислоты (k=0,051 мин.$^{-1}$). Синтез **I** осуществлен через 4-хлор-2,2-диметилбутан (**II**), который был получен из *трет*-бутилхлорида (Schmerling., J. Amer. Chem. Soc., 1945, **67**, 1152) или из неопентилкарбинола и тионилхлорида. Для синтеза **I** 4-магнийхлор-2,2-диметилбутан (из 1 моля **II**) медленно прибавляли при 0—5° и энергичном перемешивании к эфир. р-ру 1,1 моля SO_2Cl_2; выход **I** 34%, т. пл. 43—44°, т. кип. 60—61°/1 *мм*. Из **I** был получен ряд амидов 2,2-диметилбутан-4-сульфокислоты (**III**) (приведены т. пл. в °C): изопропиламид, 74,5—75; *н*-бутиламид, 76,5—77,5; изобутиламид, 83—83,5; *н*-пропиламид, 84—85; морфолид, 104,5—105,5; амид, 96—97; циклогексиламид, 118,5—119,5; бензиламид, 121—122. Двухчасовое кипячение **I** (0,027 моля) с р-ром 0,26 моля KF в 100 *мл* воды переводит **I** в сульфофторид с выходом 44%, т. кип. 53—54°/2,3 *мм*, $n^{25}D$ 1,4077, d_4^{25} 1,0811. Этиловый эфир **III** был синтезирован действием C_2H_5J на Ag-соль **III**, выход 61%, т. кип. 90°/1 *мм*, $n^{25}D$ 1,4337, d_4^{25} 1,0276. Сообщение III см. РЖХим, 1956, 61452.

Г. Б.

77963. Исследование алифатических сульфосоединений. Неопентансульфохлорид. Скотт, Мак-Лауд (A study of aliphatic sulfonyl compounds. V. Neopentanesulfonyl chloride. Scott Robert B., Jr, McLeod Harry L.), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 4, 388—390 (англ.)

Равенство скоростей р-ции алкоголиза неопентансульфохлорида (**I**) (k = 0,014 мин.$^{-1}$) и ранее изученного октан-2-сульфохлорида (k = 0,014 мин.$^{-1}$) кипящим спирт. р-ром HCl (ср. РЖХим, 1955, 26077) показывает, что две CH_3-группы в β-положении оказывают, примерно, такое же пространственное влияние на р-цию, как одна α-CH_3-группа. Этиловый эфир неопентансульфокислоты (**II**, к-та — **III**) реагирует в этих условиях значительно медленней этилового эфира октан-2-сульфокислоты (*k* соответственно 0,011 и 0,041 мин.$^{-1}$), что может быть следствием разницы реакционной способности эфиров первичных и вторичных сульфокислот. В отсутствие HCl для р-ции алкоголиза **II** *k* равно 0,002 мин.$^{-1}$. Для синтеза **I** 0,33 моля неопентилмагнийхлорида добавляли (—5—0°) к эфир. р-ру 0,30 моля SO_2Cl_2; выход **I** 21%, т. кип. 43—44°/1 *мм*, $n^{25}D$ 1,4556, d_4^{25} 1,1529. **I** получен также фотохим. сульфохлорированием 1,2 моля неопентана в CCl_4 при —5—0° смесью 0,75 моля Cl_2 и 1,5 моля SO_2 в течение часа, выход 20%. В другом опыте, с 1,1 моля неопентана, при действии избытка хлора из реакционной смеси был выделен **I** (выход 27%, т. кип. 53—55°/2 *мм*, $n^{25}D$ 1,4454) и γ-хлорнеопентансульфохлорид (**IV**), выход 17% (неочищ.), т. кип. 98—99°/2,8 *мм*. Из **I** и **IV** получен ряд сульфамидов. Из **I** получены: *н*-бутиламид, т. пл. 54—55°; анилид, 70,5—71,5; бензиламид, 89—91; пиперидид, 90—91; циклогексиламид, 90—91; морфолид, 113—114; амид, 122—123. Из **IV** получены: бензиламид, 63—64; амид, 85—86; морфолид, 109—110. Т-ра плавления морфолида неопентандисульфокислоты 159—160°. Алкоголизом **IV** получена соответствующая к-та, которая при нагревании до 160—170° и уменьшенном давлении дала с выходом 52% неопентансульфон, отогнанный при 150—160°/18—20 *мм*, т. пл. 51,5—52° (из CCl_4). **II** синтезирован р-цией **III** с диазоэтаном (выход 41%) а также действием C_2H_5J на Ag-соль **III** (выход 69%), т. кип. 62—63°/0,8 *мм*, $n^{25}D$ 1,4318, d_4^{25} 1,0567. Нагревание до 100° эквивалентных кол-в безводн. Ag-соли **III** и **I** дало ангидрид **III**, выход 45%, т. пл. 81—82°.

Г. Б.

77964. Исследование алифатических сульфосоединений. VI. Камфан-10-сульфохлорид. Скотт, Гейл (A study of aliphatic sulfonyl compounds. VI. Camphane-10-sulfonyl chloride. Scott Robert B., Jr, Gayle John B.), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 4, 391—393 (англ.)

Синтезирован камфан-10-сульфохлорид (**I**) и определена константа скорости *k* его р-ции с кипящим спирт. р-ром HCl. Сопоставление величины k=0,018 мин.$^{-1}$ со значением k = 0,016 мин.$^{-1}$ для неопентансульфохлорида (см. пред. реф.) показывает, что массивная группа, имеющая жесткую бициклич. структуру, оказывает такое же влияние на реакционную способность, как и аналогично расположенная CH_3-группа в неопентанной системе. Бензолсульфохлорид реагирует быстрее любого алифатич.

сульфохлорида, при этом HCl не катализирует р-цию. Этиловый эфир камфан-10-сульфокислоты (**II**, к-та — **III**) реагирует значительно медленней, чем ранее изученный этиловый эфир октан-1-сульфокислоты (РЖХим, 1955, 26077) (k соответственно 0,016 и 0,051 мин.$^{-1}$). В отсутствие HCl k р-ции алкоголиза **II** равна 0,001 мин.$^{-1}$. Для синтеза **I** 0,67 моля *dl*-камфор-10-сульфокислоты, 1,4 моля твердого 85%-ного NaOH, 0,9 моля 85%-ного гидразингидрата и 500 *мл* диэтиленгликоля кипятят 1 час, затем после отгонки воды и избытка гидразина т-ру повышают до 195—210° и продолжают нагревание 7 час. При охлаждении выпадает Na-соль **III**, выход 0,62 моля (неочищ.). К 0,42 моля неочищ. Na-соли **III** добавляют небольшими порциями при 10—20° 0,96 моля PCl_5; после гидролиза избытка PCl_5 получают **I** с выходом 38%, т. пл. 82—84° (из 2,2,4-триметилпентана), морфолид, т. пл. 191—193°; бензиламид, т. пл. 114—115°. **II** получен кипячением (1 час) 0,086 моля Ag-соли **III** и 0,25 моля C_2H_5J в 300 *мл* ацетонитрила, выход 61%, т. пл. 66—68° (из 2,2,4-триметилпентана). Г. Б.

77965. Эфиры хромовой кислоты. I. Сольволиз ди-(2,4-диметил-4-гексил)-хромата. Зейс, Маттьюс (Chromate esters. I. Solvolysis of di-(2,4-dimethyl-4-hexyl) chromate. Zeiss Harold H., Matthews Clifford N.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 8, 1694—1698 (англ.)

Изучен механизм образования и сольволиза ди-(2,4-диметилгексил-4-)-хромата (**I**). Показано, что при этерификации оптически активного 2,4-диметилгесанола-4 (**II**) хромовым ангидридом (**III**) или хлористым хромилом (**IV**), а также при сольволизе **I** в абс. CH_3OH конфигурация спиртового радикала сохраняется. При сольволизе **I** в р-ре CH_3ONa в CH_3OH образуются: **II**, CH_3O и CrO_2. Первой стадией р-ции, по-видимому, является переэтерификация **I** с образованием **II** и несимметричного первично-третичного хромата (**V**, R=2,4-диметил-4-гексил), который затем претерпевает внутреннее окисление-восстановление. Обе стадии включают разрыв связи Cr — O, следовательно конфигурация R не должна изменяться. При сольволизе оптически активного **I** в р-ре абс. CH_3OH также образуются **II**, CrO_2 и CH_2O. При этом конфигурация R сохраняется на 96% (считая на исходный **II**), что является подтверждением преимущественного разрыва связи Cr—O

R—O—Cr(→O)₂—O—CH₂—H V

R—O:(H) II + Cr(O)(O)→O III ⟶ RO—Cr(O)(O)—OH VI; RO—Cr(O)(O)—O—H VI + C—OH ⟶ RO—Cr(O)(→O)—O—C + H—O—H I

во время р-ции сольволиза. Это первый пример сохранения конфигурации у третичного атома углерода в сольволитич. р-ции. Первой стадией сольволиза **I** является присоединение протона к кислороду **I** и сольватация 1 молекулой CH_3OH, завершающаяся отщеплением **II**. Для образования **I** из **II** и **III** предлагается приведенная схема р-ции. Однако р-ция между второй молекулой **II** и монозфиром (**VI**) может протекать по такой же схеме, как р-ция между **II** и **III**. Р-ция между **II** и **IV** протекает в 2 стадии с последовательным замещением хлора на группу RO. Авторы делают обобщение, что в сложных эфирах общей ф-лы MO_n $(OR)_m$ (где n = 1, 2, 3; m = 1, 2 и M = Cl, S, N или Cr) легкость расщепления по связи M — O тесно связана с окисляющей способностью эфира или исходной к-ты. Окисление первичных или вторичных спиртов происходит в том случае, если их эфиры могут расщепляться с разрывом связи M — O. Другим условием является возможность образующегося остатка к-ты к самостоятельному, хотя бы очень кратковременному, существованию. Для получения хроматов третичных спиртов: **II**, 3-этил-3-пентанола, 2-метил-2-бутанола, 2-фенил-2-бутанола, 2-фенил-2-пропанола, трифенилкарбинола и $(CH_3)_3COH$ разработан новый метод, основанный на взаимодействии спирта с **IV** в р-ре CCl_4 при ~ 20° в токе чистого N_2. Чистота эфиров считалась удовлетворительной, если в ИК-спектре отсутствовали линии 2,92 μ (гидроксил), 6,0 и 11,25 μ (олефины), а линии 10,1 и 10,3 μ (хромат) имели максим. интенсивность. Р. К.

77966. Реакция хлордиметилового эфира с этанолом и этоксидными ионами. Баллингер, Мар, Констам, Прест (The reaction of chlorodimethyl ether with ethanol and ethoxide ions. Ballinger P., Mare P. B. D. de la, Kohnstam G., Prestt B. M.), J. Chem. Soc., 1955, Nov., 3541—3647 (англ.)

Изучена кинетика сольволиза хлордиметилового эфира (**I**) этанолом и смесями этанола и диэтилового эфира в присутствии LiCl, $LiOC_2H_5$ и $NaClO_4$ и без добавок. Для сравнения измерены скорости сольволиза CH_3COCl (**II**) и $(C_6H_5)_3CCl$ (**III**). Скорость р-ции измерялась по скорости образования HCl (титрованием $NaOC_2H_5$ в спирте, индикатор лакмоид, в ацетоне при — 50°). Единственным продуктом р-ции **I** с этанолом в смесях с эфиром является этоксидиметиловый эфир. Изучена обменная р-ция **I** с $LiCl^{36}$. Для электролитов, использованных в кинетич. измерениях, определена электропроводность при различных разбавлениях при 25°. Резкое падение электропроводности при уменьшении содержания этанола в р-рителе связано в основном с уменьшением энергии сольватации, и следовательно, с увеличением образования ионных пар. Коэфф. скорости сольволиза **I** в чистом этаноле $k_1 \cdot 10^4 = 142$ сек$^{-1}$. Р-ция сольволиза преимущественно мономолекулярна, так как при добавлении основания скорость р-ции возрастает лишь незначительно. Сольволиз **I** значительно замедляется при переходе от 50%-ного эфира ($k_1 \cdot 10^4 = 12,3$ сек.$^{-1}$) к 90%-ному ($k_1 \cdot 10^4 = 0,089$ сек.$^{-1}$, при 0°). Показано, что и в менее ионизирующих р-рителях (90%-ный эфир) сольволиз **I** и **III** мономолекулярен, **II** — бимолекулярен. По своей способности ускорять гетеролиз C — Cl системы CH_3O-группа приблизительно равна трем фенильным группам и гораздо более эффективна, чем три метильные группы (*трет*-C_4H_9Cl реагирует в $5 \cdot 10^6$ раз медленнее с этанолом, чем **I**). α-Замещ. по сравнению с β-метоксизамещ, активнее в 10^{13} — 10^{14} раз. **I** в 10^{13} раз более активен, чем *n*-C_3H_7Cl, и в 10^{14} раз активнее CH_3Cl по S_N1 механизму. Это исключительно сильное действие CH_3O-группы, вероятно, происходит из-за сопряжения этой группы с образующимся центром иона карбония. Введение еще одной донорной группы (CH_3) непосредственно к реагирующему углеродному атому увеличивает скорость р-ции настолько, что она не поддается измерению даже в 90%-ном эфире при 0°. Относительная скорость сольволиза различных хлорэфиров представлена рядом $CH_3OCH(CH_3)Cl > 100$, $C_2H_5OCH_2Cl$ 3, CH_3OCH_2Cl 1, $C_2H_5OCH_2Cl$ 0,003, $(CH_2Cl)_2O$ 0,0001. Добавки солей увеличивают скорость пропорционально конц-ии сольволиза в р-рителях с низкой ионизирующей способностью. Влияние LiCl, $LiClO_4$ и $NaClO_4$ на скорость р-ции в 90%-ном эфире приблизительно одинаково и объясняется стабилизацией ионной атмосферы переходного состояния ионами добавленных солей. Увеличение скорости р-ции при добавках $LiOC_2H_5$ и $NaOC_2H_5$ происходит за счет частичного протекания замещения по S_N2 (бимолекулярному) механизму. При переходе от чистого этанола к 90%-ному эфиру коэфф. скорости второго порядка уменьшаются, хотя вследствие высокой полярности переходного состояния для **I**, возникающей от отталкивания электронов от CH_3O-группы, должен наблюдаться противоположный эффект. Уменьшение скорости р-ции при переходе к р-рителям с более низкой ионизирующей способностью вызвано неполной диссоциацией добавленных электролитов. В 90%-ном эфире электролиты, по данным электро-

XUM

проводности, должны существовать главным образом как незаряженные частицы и их влияние на скорость р-ции объясняется дипольным взаимодействием реагентов с ионными парами или с нейтр. молекулами. При S_N2 механизме **I** более чем в 10^6 раз активнее, чем CH_3Cl. Действие метоксильной группы в р-циях с добавками этоксидов объясняется главным образом процессами сопряжения, а уменьшение ее действия по сравнению с S_N1 процессом происходит потому, что отталкивание от нее электронов тормозит присоединение нуклеофильного реагента. В. Т.

77967. Скорости реакций при перегонке. VI. Этерификация бензилового и родственных ему спиртов. Пратт, Эриксон (Reaction rates by distillation. VI. The etherification of benzyl and related alcohols. Pratt Ernest F., Erickson Porter W.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 1, 76—78 (англ.)

Взаимодействием соответствующих спиртов в присутствии *п*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ (**I**) в среде C_6H_6 с одновременной отгонкой выделяющейся воды (см. также J. Amer. Chem. Soc., 1949, **71**, 2846; Balfe и др., J. Chem. Soc., 1952, 790) получены следующие простые эфиры (указаны т. кип. в °С/*мм*, $n^{25}D$): *п*-$(CH_3)_2NC_6H_4CH_2O$-*н*-C_4H_9, 131/0,4, 1,5230; *п*-$CH_3OC_6H_4CH_2O$-*н*-C_4H_9 (**II**), 93—96°/0,1 *мм*, $n^{20}D$ 1,4978; *п*-$CH_3C_6H_4CH_2O$-*н*-C_4H_9, 55/0,15, 1,4871; *п*-$ClC_6H_4CH_2O$-*н*-C_4H_9, 121—123/9,5, 1,5010; *п*-$CH_3OC_6H_4CH_2O$-*втор*-C_4H_9, 67—69/0,1, 1,4933; *п*-$CH_3OC_6H_4CH_2O$-*трет*-C_4H_9, 61—65/0,1, 1,4943; *п*-$CH_3C_6H_4CH_2OCH_2C_6H_4$-*п*-$OCH_3$, 152—158/0,4, 1,5572; *п*-$CH_3OC_6H_4CH_2OCH_2C_6H_5$ (**III**), 100—106/0,1, 1,5619; *п*-$CH_3OC_6H_4CH_2OCH_2C_6H_4$-*п*-Cl, 122—126/0,9, 1,5689; *п*-$CH_3OC_6H_4CH_2OCH_2C_6H_4$-*п*-$NO_2$, 179—185/0,2, 1,5830; *п*-$(CH_3)_2NC_6H_4CH_2OCH_2C_6H_4$-*п*-$OCH_3$, 135—136/0,001, 1,5842. В аналогичных условиях проведена переэтерификация (*п*-$CH_3OC_6H_4CH_2)_2O$ с помощью *н*-C_4H_9OH (**IV**) в **II** и с помощью $C_6H_5CH_2OH$ в **III**. Скорость р-ции спиртов *п*-$RC_6H_4CH_2OH$ (**V**) с **IV** выходы эфиров уменьшаются с ослаблением электронодонорных свойств R, а также при переходе от **IV** к *втор*- и *трет*-C_4H_9OH. Вероятно, из-за «дезактивации» катализатора скорость р-ции **V** с $CH_3OC_6H_4CH_2OH$ (**VI**) увеличивается с ослаблением электронодонорных свойств R. Р-ция **IV** и **V** протекает, очевидно, через расщепление С — О-связи в **V**, в случае р-ции **V** и **VI** рвется С — О-связь в **VI**. Кинетич. данные по этерификации **IV** трифенилкарбинола и бензгидрола при различных конц-иях **I** и соотношениях взаимодействующих спиртов свидетельствуют о том, что это р-ция первого порядка. Взаимодействие **IV** и **V** сопровождается побочным образованием *п*-$RC_6H_4CH_2C_6H_5$ в результате р-ции **II** с р-рителем, что можно объяснить блокированием **IV** при образовании координационного комплекса **IV** и **I**. Кипячением р-ра **I** в *н*-$C_6H_{13}OH$ получен также (*н*-$C_6H_{13})_2O$ (**VII**), т. кип. 80—83°/5 *мм*, $n^{25}D$ 1,4190. Наилучший выход **VII** (94%) достигается при выделении 75% теоретич. кол-ва воды; при выделении 100% воды выход **VII** падает до 75%. Сообщение V см. РЖХим, 1954, 39396. А. Г.

77968. Химическое и кинетическое исследование реакции *п*-толуолсульфоната холестанола-3β со спиртами и алкоголятами в спиртовых растворах. Паппас, Мешино, Фурнье, Нейс (Chemical and kinetic studies on the reaction of β-cholestanyl p-toluenesulfonate with alcohols and with sodium alkoxides in alcohols. Pappas Nicholas, Meschino Joseph A., Fournier Albert A., Nace Harold R.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 9, 1907—1909 (англ.)

При действии на *п*-толуолсульфонат холестанола-3β (**I**) спиртов или алкоголятов (кипячение 72 часа) образуются соответствующие простые эфиры (**II**) холестанола-3β (**III**) и смесь (**IV**) Δ^2 и Δ^3-холестена в следующих соотношениях (указаны реагент, выход **IV** и выход **II** в %): CH_3OH, 17, 73; CH_3OH + 4 *экв* CH_3ONa, 20—21, 67—74; CH_3OH + 8 *экв* CH_3ONa, 19—23, 74—77; *трет*-C_4H_9OH, 34—37, 22—36; *трет*-C_4H_9OH + 4 *экв* *трет*-C_4H_9ONa, 41—43, 27—33; *трет*-C_4H_9OH + 8 *экв* *трет*-C_4H_9ONa, 39—47, 26—30. Изучение скорости алкоголиза **I** показывает, что р-ция следует ур-нию 1-го порядка по отношению к **I**. Поскольку скорость р-ции

$$\text{I} + CH_3OH \longrightarrow TsO\cdots C^{+}\cdots OCH_3\ \text{(V)} \longrightarrow \text{III}$$

I с CH_3OH не зависит от добавок CH_3ONa, авторы считают, что скорость р-ции определяется сольволизом **I** с образованием сольватированного карбониевого иона (**V**). Последний неустойчив и немедленно реагирует с «сольватным» CH_3OH с обращением конфигурации. Р-ция **I** с *трет*-C_4H_9OH протекает более сложно. Ее скорость и состав образующихся продуктов зависят от добавки *трет*-C_4H_9ONa. Вероятно, эта р-ция протекает по механизму S_N2. Л. Б.

77969. Синтез и свойства 1-фенилаллилхлорида. Брауде, Валканас, Уэйт (Synthesis and properties of 1-phenylallyl chloride. Braude E. A., Valkanas G., Waight E. S.), Chemistry and Industry, 1956, № 16, 314—315 (англ.)

Установлено, что 1-фенилаллилхлорид (**I**) при ~20° количественно изомеризуется в хлористый циннамил (**II**) за 20 час. (при исходном соотношении **I** : **II** = 5 : 1). При —175° изомеризация не наблюдается в течение нескольких недель, разб. р-ры смеси **I** и **II** в эфире стабильны. В 0,3 *М* р-ре **I** в хлорбензоле при 90° определенное спектрометрически значение константы скорости р-ции первого порядка составляет (в мин.$^{-1}$) 0,0039, а в присутствии 0,01 *М* моно-, ди- и трихлоруксусной к-ты: 0,0146, 0,0230 и 0,0346. Предполагается, что катализируемая р-ция протекает с участием галониевого иона $C_6H_5CH(Cl^{+}$-$H)CH = CH_2$ через переходное состояние $[C_6H_5$ — —CH — CH — CH_2 --- Cl — H$]^{+}$. **I** получен при обработке 1-фенилаллилового спирта (0,1 моля) тионилхлоридом (0,1 моля) в присутствии триэтиламина (0,12 моля) в хлороформе при 0°. Быстрой отгонкой получена смесь **I** : **II** = =5 : 1, выход 65%, т. кип. 45—50°/0,2 *мм*, $n^{20}D$ 1,5460. И. М.

77970. Исследование углеродных циклов. Сообщение 66. О неклассическом течении реакций замещения и элиминирования в циклических системах. Реакция циклодециламина с азотистой кислотой. Прелог, Урех, Ботнер-Бай, Вюрш (Zur Kenntnis des Kohlenstoffringes. 66. Mitteilung. Über den nichtklassischen Verlauf der Substitutions- und Eliminationsreaktionen bei mittleren Ringverbindungen. Die Reaktion von Cyclodecylamin mit salpetriger Säure. Prelog V., Urech H. J., Bothner-By A. A., Würsch J.), Helv. chim. acta, 1955, **38**, № 5, 1095—1113 (нем.)

Для выяснения механизма дезаминирования циклич. аминов использован циклодециламин-1,2-C_2^{14} (**I**), синтезированный по схеме: 1,8-дибромоктан (**II**) $\xrightarrow{2KC^{14}N}$ $NC^{14}(CH_2)_8C^{14}N$ → себациновая-(1,10-C_2^{14}) к-та (**III**) → диметиловый эфир **III** (**IV**) → 1-оксициклодеканон-(2)-(1,2-C_2^{14}) (**V**) → циклодеканон-(1,2-C_2^{14}) (**VI**) → оксим **VI** → **I**. При действии на **I** HNO_2 идут р-ции элиминирования и замещения с образованием соответственно *цис*-циклодецена (**VII**) и циклодеканола (**VIII**). Посредством ряда последовательных р-ций, проведенных через **III** с иным расположением C^{14} в молекуле, **VII** переведен в 1,4-диаминобутан (**IX**), **VIII** — в 1,6-диаминогексан (**X**). Из найденного распределения активностей следует,

что дезаминирование **I** проходит преимущественно неклассически с внутримолекулярным перемещением водорода, причем частично водород переходит от $C_{(1)}$ к $C_{(5)}$ и от $C_{(1)}$ к $C_{(6)}$. Обсуждаются возможные механизмы р-ций. Спирт. р-р $KC^{14}N$, полученный из 200 *мг* $BaC^{14}O_3$ (1 *мкюри*) по методике, описанной ранее (Сообщение 65, РЖХим, 1956, 19194), кипятят 20 час. с 272 *мг* **II** и 20 *мг* KJ, образующийся динитрил **III** омыляют кипячением (20 час.) с 0,4 *г* KOH в 1 *мл* спирта и 1,5 *мл* воды; выход **III** 76% (на исходный карбонат), т. пл. 124,5—129,5°. 305 *мг* **III**, разб. неактивной **III** до активности (*a*) $9{,}5\cdot10^6$ *имп/ммоль*, этерифицируют эфир. р-ром CH_2N_2, разбавляют неактивным **IV** и перегоняют в вакууме; выход **IV** 2,78 *г*, т. кип. 108—112°/0,04 *мм*. Ацилоиновая конденсация 3,7 *г* **IV** в 300 *мл* сухого ксилола с 1,7 *г* Na приводит к **V**, выход 47% (теор.), т. кип. 118—131°/0,1 *мм*. При восстановлении 1,287 *г* **V** 3,27 *г* Zn в 12 *мл* конц. HCl и 10 *мл* лед. CH_3COOH получают **VI**, выход 83%, т. пл. 79,5—80,5° (из сп.). 1,702 *г* оксима **VI** восстанавливают в 60 *мл* абс. спирта 3,7 *г* Na, смесь осторожно подкисляют разб. HCl (при 0°), отгоняют спирт в вакууме и встряхивают остаток с пентаном. По отгонке пентана выделяют 0,58 *г* **VI**. Смесь р-рителя с HCl подщелачивают KOH (40%-ный р-р), экстрагируют эфиром и выделяют 0,556 *г* **I**, т. кип. 117—121°/11 *мм*. Во всех операциях по выделению **I** исключают CO_2 воздуха. Из щел. вод после промывки аппаратуры выделяют 0,312 *г* хлоргидрата **I**, т. пл. 179,5—181°. Выдерживая **VI** (0,58 *г*) 15 час. с 0,5 *г* CrO_3 в пиридине при $\sim 20°$, переводят его в кетон, затем в оксим **VI** (0,536 *г*), гидрируют (100°, 100—110 *ат*) над скелетным Ni-катализатором и получают 0,363 *г* хлоргидрата **I**. Суммарный выход **I** 70,4% (теор.).

Ю. С.

77971. Исследование углеродных циклов. Сообщение 67. Скорость сольволиза в ледяной уксусной кислоте циклонил-*п*-толуолсульфонатов со средними по величине циклами. Хек, Прелог (Zur Kenntnis des Kohlenstoff-ringes. 67. Mitteilung. Solvolysegeschvindigkeit der Cyclanyl-*p*-toluolsulfonate mittlerer Ringgrösse in Eisessig. Heck R., Prelog V.), Helv. chim. acta, 1955, **38**, № 6, 1541—1545 (нем.)

Определены скорости сольволиза в лед. CH_3COOH циклоалкил-*п*-толуолсульфонатов: циклогептил-(**I**), циклооктил-(**II**), циклононил-(**III**), циклодецил-(**IV**) (т. пл. 60°), циклоундецил-(**V**) (т. пл. 43—44°), циклододецил-(**VI**), т. пл. 88—89,5°, и циклоэйкозил-(**VII**) (т. пл. 28—29°). Установлено, что ацетолиз названных соединений представляет р-цию 1-го порядка. Скорость р-ции сильно зависит от величины цикла, что объясняется различием в энтальпиях активации ($\Delta H_{акт}$), это явление связано с особенностями средних по величине циклич. систем, обладающих так называемым неклассич. напряжением. Ниже приведены исходное соединение, т-ры сольволиза в °C, константы скорости в $сек^{-1}$ при этих т-рах, энергия активаций $\Delta E_{акт}$, $\Delta H_{акт}$ в *ккал* и энтропия активации: **I**, 25 и 50, $2{,}55\cdot10^{-6}$ и $5{,}94\cdot10^{-5}$, 24,1, 23,5, —5,4; **II**, 25 и 50, $2{,}66\cdot10^{-5}$ и $5{,}44\cdot10^{-4}$, 23,1, 22,5, —4,1; **III**, 25 и 50, $2{,}07\cdot10^{-5}$ и $5{,}08\cdot10^{-4}$, 24,5, 23,9, +0,1; **IV**, 25 и 50, $4{,}69\cdot10^{-5}$ и $1{,}03\cdot10^{-3}$, 23,7, 23,0, —1,1; **V**, 25 и 50, $4{,}66\cdot10^{-6}$ и $1{,}27\cdot10^{-4}$, 25,3, 24,7, —0,2; **VI**, 50 и 75, $5{,}86\cdot10^{-6}$ и $1{,}43\cdot10^{-4}$, 28,6, 27,9, +3,8; **VII**, 50 и 75, $3{,}57\cdot10^{-6}$ и $7{,}52\cdot10^{-5}$, 27,3, 26,6, —1,3. Если принять за 1 константу скорости циклогексил-*п*-толуолсульфоната (изученного ранее), то константы скорости соответственно равны: **I** 31, **II** 285, **III** 266, **IV** 539, **V** 67, **VI** 3,1, **VII** 1,9 (см. пред. реф.). Значительное отличие в скоростях р-ции связывается с «неклассич.» напряжением в 7—11-членных циклах.

А. Р.

77972. Механизм реакций отщепления. XVI. Реакции иодистого натрия с *цис*- и *транс*-2-бромциклогексил-1-нитратами и -аренсульфонатами. Кристол, Уибер, Бринделл (Mechanisms of elimination reactions XVI. Reaction of sodium iodide with *cis*- and *trans*-2-bromo-1-cyclohexyl nitrates and arenesulfonates. Cristol Stanley J., Weber John Q., Brindell Margaret C.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 3, 598—601 (англ.)

Изучена кинетика р-ций отщепления от стереоизомеров *цис*- и *транс*-2-бром-1-X-циклогексанов (**I** и **II**) с NaJ в *н*-пропиловом спирте:

$$Br-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-X+3J^- \rightarrow\ >C=C<+Br^-+J_3^-+X^-.$$

Использованы следующие соединения: *транс*-1,2-дибромциклогексан (**IIа**), *цис*- и *транс*-2-бромциклогексил-1-*п*-толуолсульфонаты (**Iб** и **IIб**, т. пл. 79—80° и 44—45° соответственно), *цис*- и *транс*-2-бромциклогексил-1-*п*-бромбензолсульфонаты (**Iв** и **IIв**), *цис*- и *транс*-2-бромциклогексил-1-нитраты (**Iг** и **IIг**). При 70° найдены следующие значения констант скоростей *k* для р-ции второго порядка (10^{-5} *л* $сек^{-1}моль^{-1}$) и энергии активации в *ккал*: **IIа**, 0,363, 25,9; **Iб**, 0,0648, 23,1; **IIб**, 0,768, 24,0; **Iв**, 0,307, 23,5; **IIв**, 3,35, 23,0; **Iг**, 3,91, 31,7; **IIг**, 3,63, 32,4. Отношения k_{II}/k_{I} для различных заместителей X следующие — **IIб** : **Iб** = 62; **IIв** : **Iв** = 48; **IIг** : **Iг** = 1. Авторы считают, что для аренсульфонатов определяющей скорость стадией является обмен аренсульфоноксигруппы на иод с инверсией по р-ции *а* далее сопровождаемое отщеплением иода по р-ции *б* через *транс*-копланарный переходный комплекс *А*. Данные для бромнитратов (**Iг** и **IIг**) объяснены предположением, что в этом случае определяющей скорость стадией является замена брома на иод. Близкие значения *k* для *цис*- и *транс*-бромидов **Iг** и **IIг** объяснены тем, что *цис*-иодосоединения, получающиеся в результате обмена с *транс*-изомерами, эпимеризуются с иодид-ионом с относительно большой скоростью в

$$\begin{matrix}>C-Br\\ |\\ >C-OSO_2Ar\end{matrix} \xrightarrow[(a)]{J^-} \begin{matrix}>C-Br\\ |\\ J-C<\end{matrix} + ArSO_3^-;$$

$$\begin{matrix}>C-Br\\ |\\ J-C<\end{matrix} \xrightarrow[(б)]{J^-} \left[\begin{matrix}>C...Br\\ \vdots\\ J...J...C<\end{matrix}\right]^- \xrightarrow[A]{} \begin{matrix}-C-\\ \|\\ -C-\end{matrix} + J_3 + Br^-$$

транс-иодосоединения и поэтому не имеет значения, какой изомер получается в первой стадии. Опытные данные не позволяют различить между этой возможностью и возможностью относительно медленного отщепления от *транс*-изомеров и сравнительно медленного обмена с *цис*-изомером. Сообщение XV см. РЖХим, 1956, 68217.

С. Б.

77973. Исследования в области стереохимии. XXV. Эффекты групп в реакции E_2. Крам, Грин, Депюи (Studies in stereochemistry. XXV. Eclipsing effects in the E_2 reaction. Cram Donald J., Greene Frederick D., Depuy C. H.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 4, 790—796 (англ.)

Исследована кинетика р-ции отщепления HX от диастереомерных систем 1,2-дифенил-1-X-пропана, где X = Cl (**I**), Br (**II**) и $N^+(CH_3)_3$ (**III**) в различных р-рителях (C_2H_5OH, *н*-$C_6H_{13}CHOHCH_3$, $(CH_3)_3COH$, *н*-$C_8H_{17}OH$, $C_2H_5(CH_3)_2COH$, C_6H_6) и при действии оснований C_2H_5ONa, *н*-$C_6H_{13}CHOKCH_3$, $(CH_3)_3COK$, *н*-$C_8H_{17}ONa$, $C_2H_5(CH_3)_2COK$. Р-ция проходит по *транс*-направлению, т. е. *трео*-изомер (ТИ) дает *транс*-олефин (ТО), и из *эритро*-изомера (ЭИ) образуется *цис*-олефин

$B^-\ H - C - C \cdots X\cdots HOS$ **IV** $B^-\cdots H \cdots C{=}C \cdots X\cdots HOS$ **V** $B^-\cdots H - C - C{-}X\ \ HOS$ **VI**

(ЦО). Образование ТО и ЦО при 75° в *трет*-C_4H_9OH в присутствии $(CH_3)_3COK$ объясняется перегруппировкой

XUM

ЦО в ТО, которая происходит при этой т-ре. Только в случае **III** ЭИ дает ТО уже при 35°. Отношение констант скоростей р-ции для пары диастереомеров k_{E_2} *трео*/k_{E_2} *эритро* для **I** возрастает от 1 до 11, для **II** от 0,7 до 5,4 с увеличением основности В и уменьшением сольватирующей способности среды. Для **III** k_{E_2} *трео*/k_{E_2} *эритро* равно 57 в C_2H_5OH и C_2H_5ONa, а в $(CH_3)_3COH$ и $(CH_3)_3COK$ оно равно единице. Различие в отношениях скоростей р-ции объясняется изменением переходного состояния в зависимости от расположения замещающих групп в исходном в-ве. Авторы рассматри-

$B^- + C_6H_5(CH_3)(H)C{-}C(X)(H)(C_6H_5)$ (ТИ) $\longrightarrow (CH_3)(C_6H_5)C{=}C(C_6H_5)(H)$. $B^- + C_6H_5(CH_3)(H)C{-}C(X)(C_6H_5)(H)$ (ЭИ) $\longrightarrow (CH_3)(C_6H_5)C{=}C(H)(C_6H_5)$

вают случаи (**IV**—**VI**). Структуры **IV** и **VI** обладают тем же геометрич. расположением, что и исходные молекулы, а структура **V** имеет конфигурацию более близкую к олефину и его термодинамич. устойчивость связана с геометрич. расположением заместителей. *Трео*-переходное состояние более устойчиво, чем *эритро*-, и поэтому k_{E_2} *трео* $> K_{E_2}$ *эритро*. Чем больше отношение k_{E_2} *трео*/k_{E_2} *эритро*, тем большее значение приобретает состояние **V**. В C_2H_5OH и C_2H_5ONa это отношение для **I**, **II**, **III** растет в ряду 0,7 : 1,1 : 57. В этом случае отщепление НХ для **III** идет через состояние **V**. В смеси C_4H_9OH и C_4H_9OK это отношение для **III** равно 1,1, что объясняется участием в р-ции структуры **VI**. Структура **VI** объясняет также легкую эпимеризацию у β-углерода. ТИ и ЭИ 1,2-дифенилпропил-3-метиламина получены нагреванием р-ров соответствующих 1,2-дифенил-1-пропил-*п*-толуолсульфонатов (0,016 моля) и 10 *мл* безводн. диметиламина в 60 *мл* C_6H_6 48 час. при 75° (J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 5851); ТИ, т. кип. 140°/2 *мм*, выход 40%, ЭИ, т. кип. 130°/2 *мм*, выход 35%. Из этих аминов при стоянии с CH_3J при 0° 12 час. получены четвертичные соли: ТИ, т. пл. 174—176° (разл.), ЭИ, т. пл. 212—213° (разл.). Сообщение XXIV см. РЖХим, 1956, 39415. А. Я.

77974. Пространственные препятствия. II. Скорости дебромирования дибромидов метил- и диметилстиролов. Шварцман, Корсон (Steric hindrance. II. The rates of dehalogenation of methyl- and dimethylstyrene dibromides. Schwartzman L. H., Corson B. B.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 2, 322—325 (англ.)

Результаты измерений УФ-спектров и молярных рефракций (MR) стирола (**I**) и его моно- и диметилпроизводных сопоставлены со скоростью их образования из соответствующих 1,2-дибромарилэтанов $ArCHBrCH_2Br$ (**II**) взаимодействием последних с KJ в 99%-ном CH_3OH при 39,6° (молярное соотношение **II** : KJ = 1 : 10) по р-ции: $\mathbf{II} + 3J^- \rightarrow ArCH = CH_2 + J_3^- + 2Br^-$. Определены *MR*, $\lambda_{макс}$ и константы скорости образования следующих **I** (указан заместитель): Н; α-метил, *м*-метил, *о*-метил, *п*-метил, 2,6-диметил, 2,5-диметил, 2,4-диметил, 3,5-диметил. В монометилпроизводных *MR* и батохромное смещение $\lambda_{макс}$ увеличиваются в ряду *п* > *м* > *о*, $\lambda_{макс}$ орто-производного лежит в области более коротких волн, чем у незамещ. **I**. Большое действие CH_3-группы в пара-положении вызвано сложением одинаково направленных мезомерного (*M*) и индуктивного (J) эффектов. В мета-положении проявляется *J*-эффект и гиперконъюгация первого порядка. В орто-положении на сумму *M*- и *J*-эффектов накладываются пространственные препятствия (ПП) копланарному расположению фенильного кольца с винильной группой, что подтверждается еще более заметным гипсохромным влиянием α-метильной группы, которая создает такие же ПП, но не может проявлять *M*-эффекта. Наложением ПП объясняется также то, что *MR* и $\lambda_{макс}$ наибольшие у 3,5-диметил-**I**, в котором ПП отсутствуют. Введение метильных групп в фенильное ядро увеличивает скорость р-ции дебромирования, причем *M*-эффект влияет сильней *J*-эффекта. Наличие ПП ускоряет р-цию, что видно из того, что *K* всех орто-замещ. больше, чем у **II**, не имеющих заместителя в орто-положении. Однако *K* 2,6-диметил-**II** меньше *K* *о*-метил-**II**. Это, с учетом влияния *J*- и *M*-эффектов, дает основание предполагать, что р-ция начинается нуклеофильной атакой иона J^- по α-атому углерода. Эксперим. данные показывают, что взаимодействие **II** и KJ является р-цией 2-го порядка, идущей по механизму S_N2. Сообщение I см. РЖХим, 1955, 23579. Н. С.

77975. Стереохимия присоединения тиолов к ацетиленам под каталитическим влиянием щелочи. Трус, Симс, Будакян (The stereochemistry of basecatalyzed additions of thiols to acetylenes. Truce William E., Simms John A., Boudakian Max M.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 3, 695—696 (англ.)

Установлено, что р-ция присоединения тиолов к фенилацетилену (**I**), бутину-2 (**II**), хлорацетилену (**III**), *п*-толилмеркаптоацетилену (**IV**) в щел. среде представляет собой *транс*-присоединение. Кипячение (15 час.) р-ра **I** с *п*-$CH_3C_6H_4SNa$ (**V**) приводит к *цис*-ω-стирил-*п*-толилсульфиду, выход 79%, окисленному с помощью H_2O_2 до сульфона (**VI**), т. пл. 76—77°. *Транс*-изомер **VI**, т. пл. 121°, синтезирован конденсацией *транс*-ω-стиролсульфохлорида с толуолом по Фриделю—Крафтсу. Р-ция CH_3SNa с **I** приводит к метил-*цис*-ω-стирилсульфиду (**VII**), выход 73%, т. кип. 101,5°/5 *мм*; сульфон, т. пл. 66—67°. Сульфон *транс*-изомера **VII** имеет т. пл. 78—79°. **II** реагирует с **V** в спирт. р-ре с образованием 2-*п*-толилмеркапто-*транс*-бутена-2, выход 65%, т. кип. 83—86°/12 *мм*, $n^{20}D$ 1,5634. **III** дает с **IV** смесь *цис*-*бис*-(*п*-толилмеркапто)-этилена (**VIII**), выход 77,4%, и *цис*-1-хлор-2-*п*-толилмеркаптоэтилена (**IX**), выход 20,3%, т. кип. 99—102°/2,2 *мм*, $n^{20}D$ 1,5901. В присутствии избытка **V** и C_2H_5ONa **IX** превращается в **VIII** значительно быстрее, чем его *транс*-изомер, синтезированный присоединением *п*-$CH_3C_6H_4SCl$ к ацетилену. Р-ция **IV** (т. кип. 73—77°/2,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,5721) с **V** приводит к **VIII** с выходом 77%. Описанные нуклеофильные р-ции *транс*-присоединения к тройной связи могут протекать либо в одну стадию, либо по двухстадийному механизму с образованием промежуточного карбаниона конфигурации (*A*). Такую конфигурацию следует считать устойчивой, учитывая силы отталкивания между отрицательным зарядом и отрицательной R″S-группой. Л. Б.

$$\ddot{C}(R){=}C(R')(SR'') \qquad A$$

77976. Об отсутствии пространственного эффекта при образовании эпоксида из хлоргидрина-1,2. Круазье, Фиренс (Absence d'effet sterique dans la formation d'èpoxydes, à partir de chlorhydrines 1-2. Croisier P., Fierens P. J. C.), Bull. Soc. chim. belges, 1956, **65**, № 1—2, 207—208 (франц.)

Кинетическими исследованиями р-ции 3-хлор-2-метилбутанола-2 и 3-хлор-2,4,4-триметилпентанола-2 (**I**) с содой в 70%-ном CH_3OH показано, что несмотря на присутствие в **I** неопентильной структуры, р-ция протекает без стерич. эффекта. Такое явление объясняется тем, что во внутримолекулярном S_N2 процессе образования эпоксида в случае **I** атакующий агент соединен ковалентно с α-углеродным атомом, в результате чего энергия сжатия нео-

XUM

пентильной группы значительно меньше, чем в случае межмолекулярной S_N2 р-ции. Г. П.

77977. Триптицен изантрацена и дегидробензола. Виттиг, Людвиг (Triptycen aus Anthracen und Dehydrobenzol. Wittig G., Ludwig Renate), Angew. Chem., 1956, **68**, № 1, 40 (нем.)

Образующийся из Mg и *o*-FC_6H_4Br (30 ммолей) *o*-FC_6H_4MgBr превращается в дегидробензол (I) (РЖХим, 1956,22331), который вступает в диеновый синтез с антраценом с образованием 11% трифенилена и 28% триптицена (II). М. В.

77978. К изучению дегидробензола («бензина», *о*-фенилена). Мюллер, Рёшейзен (Zur Kenntnis des Dehydrobenzols (Benzyn, *o*-Phenylen). Müller Eugen, Röscheisen Gerd), Chemiker-Ztg., 1956, **80**, № 4, 101 (нем.)

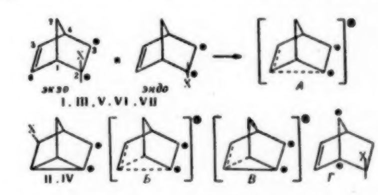
При р-ции *о*-дихлор и *о*-дибромбензола с 1,2-динатрий-1, 1, 2, 2-тетрафенилэтаном в тетрагидрофуране (I) в присутствии фурана (II) образуется 95% тетрафенилэтилена и 36% нафталина (III). Образование III подтверждает, что р-ция протекает через промежуточное образование дегидробензола (IV) (РЖХим, 1956, 22331), который с II дает 1,4-эндокси-1,4-дигидронафталин, восстанавливающийся далее до III. В отсутствие I образуется смола, C_6H_6 (за счет восстановления IV при р-ции с I) и следы дифенила. Возможно, что в IV имеется равновесие синглетного и триплетного состояния. М. В.

77979. О промежуточных продуктах щелочного гидролиза хлорбензола и химизме их образования. Лютрингхаус, Амброс (Über die Nebenprodukte der alkalischen Chlorbenzol-Hydrolyse und ihren Bildungschemismus. Lüttringhaus Arthur, Ambros Dieter), Chem. Ber., 1956, **89**, № 2, 463—474 (нем.)

При технич. получении фенола гидролизом хлорбензола посредством NaOH (300°) в состав высококипящих фракций входят следующие побочные продукты, идентифицированные с помощью бумажной хроматографии и УФ-спектров: дифениловый эфир (I), *о*- и *п*-фенилфенолы (II, III), 2- и 4-феноксибифенилы (IV, V), 2,6-дифенилфенол (VI) и небольшое кол-во *м*-фенилфенола. Последние два компонента обнаружены впервые. Те же соединения получены при взаимодействии I с C_6H_5Na и C_6H_5K (Liebigs Ann. Chem., 1939, **542**, 241; 1945, **557**, 25). Известно также, что феноксигруппа во многих р-циях играет роль псевдогалоида и, следовательно, хлорбензол может реагировать аналогично I. Пользуясь этой аналогией, механизм щел. гидролиза C_6H_5Cl представлен так, что водн. щелочь отнимает протон в орто- или пара-положении у одного из бензольных циклов, причем образуется анион, который осуществляет ряд р-ций. Вероятно, вначале из хлорбензола образуется промежуточный анион (VII), который со щелочью дает фенолят, а с ионами фенолята образует биполярный ион (VIII). Аналогично I дает анион $C_6H_5OC_6H_4^-$-*o*, который перегруппировывается в анион II *o*-$C_6H_5C_6H_4O^-$, медленно расщепляется на фенолят и биполярный ион типа VIII, а при взаимодействии с I или с биполярным ионом образует IV, либо IV, *о*-анионизированный в бифенильной группе (IX); последний перегруппировывается в 2,6-$(C_6H_5)_2C_6H_3O^-$ либо расщепляется на II и фенол. *п*-Анион I, реагируя с I или VIII, дает V. *о*-Анион V (X) расщепляется на фенол и III, а *о*-анион (XI) образует через промежуточное фенильное производное иона VIII *м*-фенилфенол и III. Для получения 2,6-дифенилбензохинона (XII) прибавляют к 2,5 *г* VI в лед. CH_3COOH 3,2 *г* Br_2 в том же р-рителе при 15—20°. Добавляют воду, из выпавшего масла получают (из сп.) оранжево-красные иглы XII (2,2 *г*), т. пл. 138°. Определены УФ-и ИК-спектры XII. А. К.

77980. Перегруппировки производных дегидронорборнила, меченных C^{14}, происходящие с образованием иона карбония. Робертс, Ли, Сондерс (Rearrangements in carbonium ion-type reactions of C^{14}-labeled dehydronorbornyl derivatives. Roberts John D., Lee C. C., Saunders W. H., Jr), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 11, 3034—3037 (англ.)

При ацетолизе *экзо*- и *эндо*-дегидронорборнил-2,3-C_2^{14}-*п*-бромбензолсульфонатов (*экзо*-I и *эндо*-I) образуется 3-ацетоксинортрициклен (II) и *экзо*-дегидронорборнилацетат (*экзо*-III): 11% для *экзо*-I и 17% для *эндо*-I. При взаимодействии *экзо*-I с HCOOH образуется формиат нортрициклена (IV) и 4% *экзо*-дегидронорборнилформиата (*экзо*-V). В процессе замещения происходила перегруппировка, в результате которой в *экзо*-III и *экзо*-V C^{14} оказывалось не только в положении 2 и 3. Процент перегруппировки (%П): при ацетолизе *эндо*-I (48 час. при кипении) 30,1; при ацетолизе *экзо*-I (1 час при 45°) 38,2; при действии HCOOH на *экзо*-I (1 час при 45°) 48,0. При действии на *эндо*-дегидронорборнил-3-C^{14}-амин (VI) HNO_2 в CH_3COOH образуется II и 17% *экзо*-III, % П (12 час., 20°) 38,5; при проведении этой р-ции в водн. HBF_4 образуется 3-оксинортрициклен и 7% *экзо*-дегидронорборнеола (VII), % П (48 час., 20°) 35,0. Авторы считают, что во время р-ции образуется промежуточный «неклассич. ион дегидронорборнония» (A), который может реагировать с анионами среды X^- с образованием производных нортрициклена (II или IV) и соответствующих экзозамещ. I или превратиться в новые ионы *Б* или *В*, при взаимодействии которых с X^- образуются и продукты перегруппировки типа *Г*. Так как система $CH_3COOH + CH_3COO^-$



I X=*п*-$BrC_6H_4SO_3$, II X=CH_3COO, III X=CH_3COO, IV X=HCOO, V X=HCOO, VI X=NH_2, VII X=OH

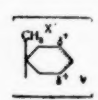
более нуклеофильна, чем $HCOOH + HCOO^-$, р-ция *экзо*-I и *эндо*-I в CH_3COOH идет как с непосредственным образованием II, так и с перегруппировкой в *Г* через *Б* и *В*, а р-ция в HCOOH идет только через *Б* и *В*. Процент дегидронорборнильных соединений в продуктах р-ции определяли по кол-ву H_2, пошедшего на гидрирование смеси спиртов, выделенных из эфиров. Для определения местоположения C^{14} в норборнеоле, полученном после гидрирования, его окисляли в дикарбоновую к-ту, которую затем превращали в диамин. Методика работы и получение исходных продуктов осуществлялись согласно ранее опубликованным данным (РЖХим, 1955, 42864). З. П.

77981. Стереохимия аллильных перегруппировок. III. Сольволиз *цис*- и *транс*-5-метил-2-циклогексенилового эфира фталевой кислоты в водном ацетоне. Горинг, Силверсмит (Stereochemistry of allylic rearrangements. III. The solvolysis of *cis* -and *trans*-5-methyl-2-cyclohexenyl acid phthalate in aqueous acetone. Goering Harlan L., Silversmith Ernest

ХИМ

F.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 5, 1129—1133 (англ.)

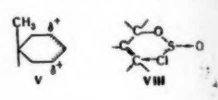
Определены скорости сольволиза стереоизомеров 5-метил-2-циклогексенилового эфира фталевой к-ты *цис*-(**I**) и *транс*-(**II**) в водн. ацетоне по изменению угла вращения (константа 1-го порядка k_α) и по изменению титра фталевой к-ты (константа 1-го порядка k_t). k_α во всех сравнимых случаях больше k_t. Отношение k_α / k_t уменьшается с увеличением ионизирующей силы р-рителя и не зависит от т-ры. Для 90% ацетона оно равно 1,74, а для 50% 1,26. В результате сольволиза образуется смесь *цис*-(**III**) и *транс*-5-метил-2-циклогексенола (**IV**) и фталевая к-та. **III** и **IV** в условиях опыта изомеризуются в равновесную смесь: 55% **III** и 45% **IV**. Установлено, что **I** и **II** во время р-ции не изомеризуются один в другой. Различие в константах k_α и k_t объяснено тем, что сольволиз проходит через промежуточную ионную пару (**V**), из которого образуется продукт р-ции и рацемич. исходное в-во. Авторы рассматривают превращение оптически активных **I** и **II** как внутримолекулярную аллильную перегруппировку.



I и **II** приготовлены из соответствующих **III** и **IV** (см. РЖХим, 1954, 16188). **I**, т. кип. 66—67°/21 *мм*, $n^{25}D$ 1,4402, d_4^{25} 0,8690; **II**, т. кип. 46—46,5°/10 *мм*, $n^{25}D$ 1,4447, d_4^{25} 0,8663. В результате этанолиза **I** (0,77 ммоля в 80 *мл* абс. сп.) при 100° за 68,5 часа получена смесь *цис*- и *транс*-изомеров этилового эфира 5-метил-2-циклогексенола в отношении 26 : 74 и диэтиловый эфир фталевой к-ты. Сообщение II см. РЖХим, 1956, 710. А. Я.

77982. Стереохимия аллильных перегруппировок. IV. Стереохимия превращения *цис*- и *транс*-5-метилциклогексен-2-ола в 3-хлор-5-метилциклогексен. Горинг, Невитт, Силверсмит (Stereochemistry of allylic rearrangements. IV. The stereochemistry of the conversion of *cis*- and *trans*-5-methyl-2-cyclohexenol to 5-methyl-2-cyclohexenyl chloride. Goering Harlan L., Nevitt Thomas D., Silversmith Ernest F.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 15, 4042—4048 (англ.)

Изучена аллильная перегруппировка, протекающая при обработке *цис*- (**I**) и *транс*-5-метилциклогексен-2-ола (**II**) $SOCl_2$, PCl_3 или HCl. При действии $SOCl_2$ в эфире **I** дает *цис*-3-хлор-5-метилциклогексен (**III**), а **II** превращается в *транс*-изомер **III** (**IV**). Конфигурация **III** и **IV** подтверждена их ИК-спектрами. Оптически деятельные **I** и **II** дают при р-ции с $SOCl_2$ в эфире соответственно оптически активные **III** и **IV**. Р-ция **III** с $CH_3COON(CH_3)_4$ в ацетоне сопровождается вальденовским обращением и приводит к смеси ацетата **I** (**Ia**) и ацетата **II** (**IIa**), содержащей, судя по ИК-спектру, 85% **IIa**. Аналогично **IV** дает смесь, состоящую на 78% из **Ia**. Р-ция **I** и **II** с $SOCl_2$ в гексане, а также с PCl_3 или HCl при 20° приводит к смесям **III** и **IV** следующего состава (указаны: исходный спирт, реагент, р-ритель, содержание **III** в смеси в %, $[\alpha]^{20}D$ продукта р-ции): *dl*-**I**, $SOCl_2$, гексан, 59 ± 3, —; *dl*-**I**, $SOCl_2$-пиридин, гексан, 39 ± 3, —; (+)-**I**, PCl_3, гексан, 32 ± 3, —65,0° (*c* 1; сп.); (—)-**I**, PCl_3, гексан, 32 ± 3, + 71,0° (*c* 1; сп.); *dl*-**II**, PCl_3, гексан, 35 ± 3, —; (+)-**II**, PCl_3, гексан, 35 ± 3, + 23.0° (*c* 1,5; CH_3COOH); *dl*-**I**, PCl_3, эфир, 32 ± 3, —; *dl*-**I**, PCl_3 (при —5°), эфир, 32 ± 3, —; *dl*-**I**, PCl_3-пиридин, эфир, 32 ± 3, —; (—)-**I**, HCl, диоксан, 50 ± 3, + 109,0° (*c* 3,7; диоксан). Оптически деятельные **III** и **IV** необходимо выделять немедленно по окончании р-ции, так как в противном случае рацемизация завершается уже за 15 мин. Рацемизация катализируется HCl и протекает, по мнению авторов, путем отщепления хлора от **III** или **IV** с образованием иона карбония (**V**). Превращение **III** в **IIa** проходит без рацемизации по механизму S_N2 и не сопровождается аллильной перегруппировкой. Образование наряду с **IIa** небольшого кол-ва **Ia** объясняется наложением механизма S_N1 с промежуточным образованием **V**. Обработка (+)-**IIa** $LiAlH_4$ приводит к продукту, содержащему, судя по ИК-спектру, 86±2% (+)-**II**, и дающему при окислении посредством MnO_2 в пентане (+)-5-метил-2-циклогексенон (**VI**). Окисление (+)-**I** в тех же условиях приводит к энантиомеру **VI** (**VII**) и, следовательно, при превращении **I** в **III** должна иметь место аллильная перегруппировка, поскольку известно, что все остальные стадии процесса (+)-**I** → (—)-**III** → (+)-**IIa** → (+)-**II** → **VI** проходят без перегруппировки. Вероятно, р-ция **I** с $SOCl_2$ проходит через циклич. переходный комплекс (**VIII**).



Пространственную направленность р-ции **I** и **II** с PCl_3 и HCl авторы объясняют одновременным протеканием р-ции по механизмам S_N2 (обращение) и S_N1 (рацемизация). Смесь **I** и **II** (95 : 5) (168 *г*), образующуюся при восстановлении 5-метил-2-циклогексенона $LiAlH_4$, превращают в кислый фталат, из которого получают цинхонидиновую соль. Из ацетона кристаллизуется соль, из которой выделяют (—)-**I**, выход 14%, т. кип. 82°/25 *мм*, $[\alpha]^{30}D$ — 2,75° (*l* 10 *см*). Из маточных р-ров получают кислый фталат, $[\alpha]^{25}D$ + 29° (*c* 2; хлф.), из которого через бруциновую соль выделяют кислый фталат (+)-**I**, т. пл. 50,0—50,6° (из ацетона), $[\alpha]^{25}D$ 60,1° (*c* 2; хлф.). Из последнего получают чистый (+)-**I**, т. кип. 83°/25 *мм*, $[\alpha]^{30}D$ + 6,95° (*l* 10 *см*). Аналогично через кислый фталат (—)-**II**, т. пл. 90—90,2°, $[\alpha]^{25}D$ — 130,4° (*c* 0,25; хлф.) получают (—)-**II**, т. кип. 82—83°/24 *мм*, $[\alpha]^{27}D$ — 163,9° (*l* 10 *см*). Из маточных р-ров выделяют кислый фталат (+)-**II**, т. пл. 90,2—90,5°, $[\alpha]^{27}D$ + 4,0° (*c* 6,5; хлф.), который превращают в (+)-**II**, т. кип. 68—69°/24 *мм*, $[\alpha]^{27}D$ + 127,0° (*c* 19,4; ацетон). 10 *г dl*-**I** добавляют при 20° к р-ру 11 *г* $SOCl_2$ в 100 *мл* эфира, по окончании р-ции р-ритель и избыток $SOCl_2$ удаляют и фракционированием остатка получают **III**, выход 65%, т. кип. 60—62°/25 *мм*, d_{25}^{25} 0,9952, $n^{25}D$ 1,4730. При 60° **III** переходит медленно в **IV**. Аналогично из **II** синтезируют *dl*-**IV**, т. кип. 60—61°/25 *мм*, d_{25}^{25} 0,998, $n^{25}D$ 1,4778. Ацетилированием **I** и **II** CH_3COCl в пиридине получены соответственно **Ia**, выход 87%, т. кип. 84°/25 *мм*, d_{25}^{25} 0,9667, $n^{25}D$ 1,4508, и **IIa**, выход 91%, т. кип. 83°/25 *мм*, d_{25}^{25} 0,979, $n^{25}D$ 1,4532. Л. Б.

77983. Стереохимия аллильных перегруппировок. V. Конфигурации оптически активных изомеров в системе 5-метил-2-циклогексенила. Горинг, Силверсмит (Stereochemistry of allylic rearrangements. V. Configurations of optically active isomers in the 5-methyl-2-cyclohexenyl system. Goering Harlan L., Silversmith Ernest F.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 19, 5172—5173 (англ.)

Абсолютные конфигурации (АК) оптически активных *цис*- и *транс*-5-метилциклогексен-2-олов (**I** и **II**) установлены следующим путем. При окислении (+)-**I**, $[\alpha]^{25}D$ + 2,24°, оптич. чистота (ОЧ) 32% или (—)-**II**, $[\alpha]^{25}D$ — 164,7°, ОЧ 100% MnO_2 в пентане образуется (—)-5-метилциклогексен-2-он-1 (**III**), $[\alpha]^{25}D$ — 84,7°, ОЧ 100%, следовательно данные спирты различаются лишь положением OH-группы относительно $C_{(1)}$. Восстановление (+)-**I** приводит к (—)-*цис*-3-метилциклогексанолу-1 (**IV**), $[\alpha]^{25}D$—9,13°, ОЧ 73%, АК которого известна (РЖХим, 1955, 16431; 1956, 19106). В результате гидрирования **III** под давлением над $Pd / SrCO_3$ или окисления **IV** получается (+)-3-метилциклогексанон (**V**), $[\alpha]^{25}D$ + 12,5°. Аналогич-

ным образом определена конфигурационная связь между (—)-**I** и (+)-**II**. АК этиловых эфиров установлены синтезом их из соответствующих оптически активных спиртов по методу Вильямсона; из (+)-**I**, $[\alpha]^{25}D + 6{,}95°$, получен (—)-*цис*-этиловый эфир, $[\alpha]^{25}D - 6{,}5°$ (*c* 6,1; ацетон), из (+)-**II**, $[\alpha]^{25}D + 69{,}1°$, получен (+)-*транс*-эфир, $[\alpha]^{25}D + 63{,}3°$ (*c* 3,4; ацетон). Подобным путем установлены АК *цис-транс-п*-нитробензоатов и *цис* и 2,4-динитробензоата. АК кислых фталатов **I** и **II** и (+)-*транс*-ацетата определены посредством гидролиза и восстановления $LiAlH_4$; метод установления АК хлоргидринов **I**, описанный ранее (см. пред. реф.), не применим к производным **II**; конфигурации *транс*-хлоридов определены, исходя из предположения о том, что стереохимия превращения спиртов в хлориды при действии $SOCl_2$ в эфире для **II** такая же, как и для **I**. Ю. С.

77984. Стереохимия аллильных перегруппировок. VI. Этанолиз и ацетолиз хлористых *цис*-и *транс* -5-метил-2-циклогексенилов. Горинг, Невитт, Силверсмит (Stereochemistry of allylic rearrangements. VI. The ethanolysis and acetolysis of *cis*- and *trans*-5-methyl-2-cyclohexenyl chloheride. Goering Harlan L., Nevitt Thomas D., Silversmith Ernest F.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 19, 5026—5032 (англ.)

Изучены кинетика и продукты этанолиза и ацетолиза хлористых *цис*- (**I**) и *транс*-5-метил-2-циклогексенилов (**II**) (см. пред. реф.) при 30 и 50°. В результате этанолиза **I** и **II** образуется бинарная смесь изомерных эфиров того же состава: при ацетолизе **I** и **II** также получается смесь изомерных ацетатов одинакового состава. Предположено, что сольволиз включает обратимое образование ионной пары (**IIIа** и **IIIб**), которая необратимо диссоциирует, переходя в общий 5-метил-2-циклогексенилкарбониевый ион (**IV**) и, далее, в продукты р-ции. Необратимость диссоциации подтверждается отсутствием заметной изомеризации **I** и **II** в ходе сольволиза. Положительный солевой эффект LiCl (конц-ия 0,05 *M*) незначителен и имеет тот же порядок, что и с LiBr. Параметры активации сольволиза ($\Delta H_{акт}$ *кал*, $\Delta S_{акт}$ энтр. ед.) в C_2H_5OH: **I**, $21{,}1 \pm 0{,}5$; $-10{,}3 \pm 1{,}7$; **II** $22{,}1 \pm 0{,}2$; $-7{,}7 \pm 0{,}6$; в CH_3COOH с 0,05 *M* CH_3COONa: **I**, $21{,}7 \pm 0{,}3$; $-10{,}1 \pm 1{,}1$; **II**, $22{,}7 \pm 0{,}3$; $-7{,}7 \pm 0{,}8$. Ю. С.

77985. Стереохимия аллильных перегруппировок. VII. Кислый гидролиз *п*-нитробензоата *цис*-и *транс*-5-метилциклогексен-2-ола-1 в водном ацетоне. Горинг, Силверсмит (Stereochemistry of allylic rearrangements. VII. The Acid-catalyzed hydrolysis of *cis* and *trans*-5-methyl-2-cyclohexenyl *p*-nitrobenzoate in aqueous acetone. Goering Harlan L., Silversmith Ernest F.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 23, 6249—6253 (англ.)

С целью определения характера промежуточного продукта в р-циях сольволиза и аллильных перегруппировок исследована кинетика гидролиза *п*-нитробензоатов *цис*- (**I**) и *транс*-5-метилциклогексен-2-ола-1 (**II**) в 80%-ном водн. ацетоне при 80 и 100°. Гидролиз идет с разрывом связи О— алкил и катализируется $HClO_4$. Р-ция следует 1-му порядку относительно **I** и **II**, скорость катализированной р-ции пропорциональна кон-ции $HClO_4$. Эксперим. энергия активации катализированной р-ции 30,2 *ккал*. Константа скорости р-ции определялась поляриметрически (k_α) и титрованием образующейся *п*-нитробензойной к-ты (k_t). В отсутствие катализатора $k_\alpha > k_t$, вследствие рацемизации предшествующей гидролизу и обусловленной внутримолекулярной аллильной перегруппировкой. Механизм р-ции включает (см. схему в пред. реф.) преддиссоциацию **I** и **II** до различных *цис*- и *транс*-ионных пар с переходом их в промежуточный симметричный ион карбония (**III**), что приводит к рацемизации. В присутствии $HClO_4$ $k_\alpha = k_t$, образование ионных пар не имеет места и скорость р-ции определяется скоростью разрыва связи О — алкил сопряженной к-ты (**IV**) и превращения ее в **III**. Константа электролитич. диссоциации *п*-нитробензойной к-ты в 80%-ном ацетоне при 25° найдена равной $5{,}0 \cdot 10^{-7}$. Г. Б.

77986. О механизме декарбонилирования бензоилмуравьиной кислоты под действием кислотного катализатора. Банхольцер, Шмид (Über den Mechanismus der säurekatalysierten Decarbonylierung von Benzoylameisensäure. Banholzer K., Schmid H.), Helv. chim. acta, 1956, **39**, № 2, 548—554 (нем.)

Для изучения механизма кислотного декарбонилирования проведено декарбонилирование бензоилмуравьиной к-ты, меченной C^{14} в карбоксиле (**I**) под действием конц. H_2SO_4. Авторы считали, что механизм р-ции соответствует одной из схем (*А*, *Б*, *В*). Опыты показали, что C^{14} полностью (99%) находится в CO; в бензойной к-те C^{14} отсутствует (0,004%). Следовательно, механизм р-ции соответствует схеме *А*. Для синтеза **I** взят $Cu_2C^*N_2$ из KC^*N (выход 87%). Нагреванием (2 часа) при 220° (т-ра бани) $Cu_2C^*N_2$ и C_6H_5COCl получают $C_6H_5COC^*N$ (**II**) (выход 65%, т. кип. 208—209°/730 *мм*. 8,70 *г* **II** встряхивают 6 дней (20°) с 90 *мл* конц. HCl, выливают в 300 *мл* воды. Из эфирной вытяжки получают **I**, выход 79% (неочищ. продукта), т. пл 62—64° (из CCl_4 и CS_2 сублимацией в вакууме). Декарбонилирование **I** проводили в специальном приборе под действием 97—98%-ной H_2SO_4 при 30,0°. Образующуюся CO окисляли пропусканием над CuO при 620—625°; CO_2 улавливали в виде $BaCO_3$. Радиоактивность определяли в **I**, C_6H_5COOH и $BaCO_3$, полученном из CO. З. П.

77987. Перегруппировки пинакон-пинаколинового типа 1,2-диокси-2-метилпропана и его производных. Ли, Вернон (Rearrangements of the pinacol-pinacolone type in 1 : 2-dihydroxy-2-methylpropane and its derivatives. Ley J. B., Vernon C. A.), Chemistry and Industry, 1956, № 8, 146—147 (англ.)

Изучена перегруппировка 1,2-диокси-2-метилпропана (**I**) в *изо*-бутиральдегид (**II**) в кислой среде. Скорость р-ции 1-го порядка зависит от кислотной функции и не зависит от стехиометрич. кислотности р-ра. Из этого следует, что стадия, определяющая скорость р-ции, не зависит от кол-ва воды, т. е. р-ция мономолекулярна. При проведении р-ции с 1,86 н. H_2SO_4 в 95%-ной D_2O скорость в 2,2 раза больше, чем при проведении р-ции в обычной воде. Следовательно, присоединение протона от к-ты к **I** проходит быстро и обратимо не является стадией, определяю-

ХИМ

щей скорость р-ции. Диметиловый эфир **I** также вступает в перегруппировку в кислой среде, давая **II** в водн. р-ре и диметилацеталь **II** в CH_3OH. При проведении этой р-ции в H_2O^{18} полученный в результате р-ции CH_3OH имел нормальный изотопный состав. Исследование подтверждает схему р-ции, в которой стадией, определяющей скорость, является образование иона карбония *A*. Для определения **II** в ходе р-ции применялся полярографич. анализ в присутствии LiOH. З. П.

$$(CH_3)_2\underset{HO^+R\ \ I}{C}-CH_2OR \rightarrow (CH_3)_2\overset{+}{C}-CH_2OR \quad R = H, CH_3 \quad A$$

77988. Бекмановская перегруппировка кетоксимов с фтористым бором. Развитие теоретических представлений и новый метод. Хаусер, Хоффенберг (The Beckmann rearrangement of ketoximes with boron fluoride. Development of the theory and of a new method. Hauser Charles R., Hoffenberg David S.), J. Organ. Chem., 1955, **20**, № 11, 1482—1490 (англ.)

При действии на насыщ. р-р оксима в CH_3COOH газообразного BF_3 и последующем нагревании смеси до 115—120° (метод А) или при нагревании смеси оксима с комплексом $BF_3 \cdot CH_3COOH$ 10 мин. при 120° (метод Б) происходит бекмановская перегруппировка (БП). Выходы амидов выше, чем при действии на оксимы обычных агентов (PCl_5, H_2SO_4). Из бензофеноноксима (**I**) образуется бензанилид (**II**) с выходом 98% (метод А), 99% (метод Б), из ацетофеноноксима ацетанилид 96% (А) и 87% (Б), из циклогексаноноксима ε-капролактам 98% (Б), из фенилацетоноксима N-бензилацетамид 35% (А), 40% (Б). Авторы считают первым актом р-ции образование иммониевых комплексов (К) при взаимодействии BF_3 с оксимом и доказывают это положение тем, что полученные и выделенные ими К из **I** (**III**), из О-метилового эфира **I** (**IV**) и из ацетата **I** (**V**) вступают в БП. Вторым актом р-ции авторы предположительно считают образование оксониевых коплексов (К′), получающихся из К благодаря внутримолекулярному переходу BF_3 от N к O через 3-или 5-членные циклы. Образовавшиеся К′ легко вступают в БП (схема 1).

$$\underset{F_3BN^+OR}{\overset{C_6H_5CC_6H_5}{\|}} \ \text{III—V} \rightleftarrows \underset{NO^+(R)BF_3}{\overset{C_6H_5CC_6H_5}{\|}} \ K \rightarrow \text{БП (1)}$$

III R = H, IV R = CH$_3$, V R = COCH$_3$

III R=H, IV R=CH$_3$, V R=COCH$_3$.

III получен насыщением при 20° газообразным BF_3 р-ра 1,05 моля **I** в 100 *мл* лигроина, выход 98%, т. пл. 149—150° (разл.). **III** не изменяется при стоянии на воздухе, но за 2 недели разлагается, при действии р-ра $NaHCO_3$ выделяет **I**. При кипячении 8,6 *г* **III** в 50 *мл* лед. CH_3COOH образуется с выходом 96% **II**. О-метиловый эфир **I** получен кипячением 3 часа 0,15 моля **I** и 0,64 моля CH_3J при прибавлении порциями по 10 *г* Ag_2O через каждые 30 мин. (всего 0,4 моля), выход 71%, т. пл. 60—61°. **IV** получен аналогично **III**, выход 50%, т. пл. 45—65°. При нагревании **IV** при 125° образуется **II**, выход 53%. **V** получен насыщением газообразным BF_3 толуольного р-ра О-ацетата **I**. Выход **II** из **V** при 0° 95%, при 25—31° 90%. З. П.

77989. К изучению бензиловой перегруппировки и бензилового расщепления. Пфейль, Гейслер, Жакмен, Лёмкер (Zur Kenntnis der Benzilsäureumlagerung und der Benzilspaltung. Pfeil Emanuel, Geissler Günther, Jacquemin Werner, Lömker Franz), Chem. Ber., 1956, **89**, № 5, 1210—1225 (нем.)

Изучена кинетика бензиловой перегруппировки (БП) RCOCOR (**I**) + $OH^- \rightarrow R_2C(OH)COO^-$ бензила (**II**) и его замещ. в присутствии различных оснований. Скорость р-ции во всех случаях пропорциональна конц-ии **I**. С гидроокисями щел. металлов и четырехзамещ. аммония превращение проходит по ур-нию 2-го порядка; константа скорости k_2 (*л·мол*$^{-1}$ *мин*$^{-1}$) в смеси диоксан-вода (50 : 50) при 60,5° для 2,2′-дихлор-**II** (**III**) равна 0,20 [одинакова для LiOH, NaOH, KOH, CsOH, $(CH_3)_4NOH$], для 3,3′-дихлор-**II** (**IV**) 1,57. В смеси диоксан-вода (60 : 40) при 60,5° k_2 для **II** 0,0093; **III** 0,233; **IV** 1,67. В смеси диоксан-вода (70 : 30) k_2 для **IV** 0,352; для 4,4′-дихлор-**II** 0,446. В противоположность этому TlOH дает удовлетворительную константу 3-го порядка, k_3 (*л*^{2}*моль*$^{-2}$*мин*$^{-1}$); скорость зависит от квадрата конц-ии TlOH. Добавки NaCl и $NaNO_3$ к NaOH не оказывают почти никакого влияния, Na_2SO_4 несколько замедляют р-цию. В противоположность NaOH TlOH очень чувствителен к добавке своих солей; k_3 при 60,5° в смеси диоксан-вода (50 : 50) для **III** с 0,01 н. TlOH равна 17,6, а при добавке 0,30 н. HCOOTl становится равной 62,5. Добавка солей щел. металлов к TlOH уменьшает k_3; при 0,02 н. NaOH снижается до 7,7. Исследование электропроводности смесей показало, что она следует правилу аддитивности, поэтому замедление р-ции, катализируемой TlOH, вызывается не влиянием ионов друг на друга. Обычно оксибензилы с водн. щелочами почти не реагируют, но 5,5′-дибром-2,2′-диоксибензил относительно легко подвергается перегруппировке; наряду с БП происходит разложение на *п*-бромфенол и 5-бром-2-оксифенилглиоксиловую к-ту, $HOC_6H_3BrCOCOOH$, бесцветные иглы, т. пл. 101—102°, дает лимонно-желтый гидрат. Выше 100° к-та переходит в лактон, темно-желтый 5-бромкумарандион, т. пл. 179—180°. Перегруппировка 2-фенилиндолона в 3-фенилдиоксииндол проходит по ур-нию 1-го порядка и не зависит от конц-ии щелочи (константа скорости k_1 растет с увеличением конц-ии KOH от 0,002 до 0,1 н. лишь в 8 раз). Авторы объясняют полученные результаты тем, что БП проходит двумя независимыми путями: некаталитически, бимолекулярно, по схеме Ингольда (J. Chem. Soc., 1928, 371) и каталитически, по ур-нию 3-го порядка, с участием катионов. Механизм каталитич. р-ции: $I + OH^- \rightarrow RCOC(O^-)(OH)R \xrightarrow{CH_3^+} RCOC(OCH_3)(OH)R \rightarrow R_2C(O^-)COOH \rightarrow R_2C(OH)COO^-$. БП всегда сопровождается расщеплением молекулы **I** на бензальдегид и бензойную к-ту. Это так называемое бензиловое расщепление является р-цией 1-го порядка по отношению к **I**, не зависит от конц-ии щелочи и имеет высокий порядок по отношению к CN^-. Предложен механизм бензилового расщепления: $C_6H_5COCOC_6H_5 + CH_3CN \rightarrow C_6H_5COC(CN)(OCH_3)C_6H_5 \rightarrow C_6H_5CO^- + C_6H_5C^+(OCH_3)CN$ (**V**); $C_6H_5CO^- + H^+ \rightarrow C_6H_5CHO$; $V \rightarrow C_6H_5COCN \xrightarrow{OH^-} C_6H_5COOH + CN^-$. С. Б.

77990. Перегруппировка Шенберга. Кинетика перегруппировки *бис*-(4-хлорфенил)-тионкарбоната в тиолкарбонат. Пауэрс, Тарбелл (The Schönberg rearrangement. Kinetics of the rearrangement of *bis*-(4-chlorophenyl) thioncarbonate to the thiolcarbonate. Powers Donald H., Tarbell D. Stanley), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 1, 70—71 (англ.)

Измерена скорость перегруппировки *бис*-(4-хлорфенил)-тионкарбоната (**I**) в *бис*-(4-хлорфенил)-тиолкарбонат (**II**) при т-рах и вблизи 250° без р-рителя. Перегруппировка — р-ция первого порядка, энергия активации 38,2 *ккал/моль*, энтропия активации при 263,8° равна —12,6 *кал/град моль*. Хотя р-ция идет почти количественно, содержание **I** и **II** в смеси из-за небольшого разложения измерялось только до 50% превращения по изменению оптич. плотности р-ра смеси при λ = 244 *мμ* (приведены УФ-спектры **I** и **II**). Полученные результаты согласуются с высказанным ранее предположением (см. РЖХим, 1956, 61394) о внутримолекулярном механизме р-ции с участием четырехчленного цикла в переходном состоянии, хотя возможность межмолекулярного механизма не исключена. А. Г.

77991. Изучение перегруппировки перекиси *п*-метокси-*п*′-нитробензоила с помощью O^{18}. Денни (An oxygen-

ХИМ

18 tracer study of the rearrangements of *p*-methoxy-*p'*-nitrobenzoyl peroxide. D e n n e y D o n a l d B.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 3, 590—592 (англ.)

Перекись *n*-метокси-*n'*-нитробензоила, меченную O^{18} в анизоильном карбониле (**I**), кипятили (1,5 часа) с $SOCl_2$. При этом получен *n*-метоксифенил-*n'*-нитробензоилкарбонат (**II**), т. пл. 126—128°. При щелочном гидролизе **II** образуется *n*-метоксифенол (**III**), не содержащий избытка O^{18}. Отсутствие избытка O^{18} в **III** исключает промежуточное образование при перегруппировке **I** → **II** положительно заряженного иона *n*-$CH_3OC_6H_4C(=O)_2^+$ и перегруппировку его в *n*-$CH_3OC_6H_4OC^+=O$. Автор предполагает, что имеет место одновременное перемещение *n*-метоксифенила к O и гетеролитич. разрыв O — O-связи. Для получения **I** 0,147 моля анизоилхлорида прибавляют (1 час) к 50 *мл* воды, содержащей 1,57 ат.% O^{18}, затем смесь нагревают 24 часа. Получают анисовую к-ту, содержащую 0,86 ат.% O^{18} в обоих O карбоксильной группы, выход 97%, т. пл. 182,6—184°. При кипячении к-ты с $SOCl_2$ получают анизоилхлорид, выход 82%, т. кип. 142—144°/17 *мм*. Его анилид имел т. пл. 172—173° и содержал 0,87 ат.% O^{18}. Получение **I** из анизоилхлорида проводилось по описанной методике (Leffler J. E., J. Amer. Chem. Soc. 1950, **72**, 67). З. П.

77992. Изучение образования и реакций органических надкислот с помощью меченых атомов. Б а н т о н, Л ь ю и с, Л л у э л л и н (Tracer studies in the formation and reactions of organic per-acids. B u n t o n C. A., L e w i s T. A., L l e w e l l y n D. R.), J. Chem. Soc., 1956, May, 1226—1230 (англ.)

С помощью O^{18} изучен механизм образования и гидролиза HC(O)OOH (**I**) и $CH_3C(O)OOH$ (**II**) в присутствии H_2SO_4 или $HClO_4$ при ~ 20°. Показано, что перекисная связь O—O при этом не затрагивается. При образовании и гидролизе **I** и **II** во всех случаях рвется связь C—O. Это

следует из того, что надкислота, выделенная после достижения равновесия в системе $RC(O)OOH_2^+ + H_2O^{18} \rightleftarrows RC(O)O^{18}H_2^+ + H_2O_2$, имела нормальный изотопный состав кислорода. Изучение кинетики р-ции показало, что взаимодействие между HCOOH и CH_3COOH и H_2O_2 — р-ция бимолекулярная. Далее с помощью O^{18} был изучен механизм окисления флюоренона (**III**) при действии **II**. Первой стадией р-ции является присоединение **II** к **III** по карбонильной связи. Продукт присоединения (**IV**) претерпевает перегруппировку и превращается в лактон 2'-оксидифенилкарбоновой-2 к-ты (**V**). Карбонильный атом кислорода в **V** содержит весь O^{18} из **III**, а эфирный атом кислорода имеет нормальный изотопный состав. Положение O^{18} в **V** было доказано переводом его (щел. гидролизом и метилированием) в 2'-метоксидифенилкарбоновую-2 к-ту (**VI**), которая нагреванием с натронной известью превращена в 2-оксидифенил (**VII**), не содержащий избытка O^{18}. Контрольный опыт щел. декарбоксилирования и деметилирования **VI** в $NaO^{18}H$ привел к такому же результату. Следовательно, при деметилировании рвется связь O-метил и атом O в **VII** ранее находился в **V** в эфирном положении. Другой образец **VI** нагревался с $HClO_4$ в обычной воде; это привело к нормализации изотопного состава карбонильного кислорода и явилось независимым доказательством того, что эфирный атом кислорода в **V** не содержит O^{18}. Окисление **III** надкислотами протекает аналогично окислению бензофенона и *n*-метоксибензофенона (РЖХим, 1955, 40010; 1956, 6685). Полученные результаты показывают, что катион OH^+ не образуется даже в кислой среде, так как если бы он образовался, то при взаимодействии с H_2O^{18} была бы получена $HOO^{18}H$, чего в действительности не наблюдается. Высказанное ранее предположение (Leffler, Chem. Rev., 1949, **45**, 385) о том, что окисление кетонов надкислотами протекает через промежуточное образование катиона типа $RR'C(OH)O^+$ (**VIII**) неверно, ибо если **VIII** существует достаточно долго, то атомы кислорода в нем должны быть равноценны благодаря легкому переносу водорода. Если исходный кетон помечен O^{18}, то это должно было бы привести к сложному эфиру или лактону, в котором O^{18} был бы равномерно распределен между эфирным и карбонильным положением. Так как в действительности этого не происходит, то либо **VIII** существует слишком короткое время, либо разрыв кислород-кислородной связи происходит синхронно с миграцией радикала. Р. К.

77993. Механизм перегруппировки пиноновой кислоты в гомотерпенилметилкетон. А р к у с, Б е н н е т т (The mechanism of the rearrangement of pinonic acid into homoterpenyl methyl ketone. A r c u s C. L., B e n n e t t G. J.), J. Chem. Soc., 1955, Aug., 2627—2632 (англ.)

Перегруппировка (±)-и (+)-пиноновой к-ты (**I**) в (±)-и (+)-гомотерпенилметилкетон (**II**) катализируется сильными к-тами. Фосфорная, трихлоруксусная к-та и 99%-ная HCOOH при 100° вызывают быструю перегруппировку; CH_3COOH неактивна. Хлоруксусная к-та (**III**) и 90%-ная HCOOH (**IV**) занимают промежуточное положение. Добавка к **III** и **IV** натриевых солей указанных к-т значительно понижает выходы **II**. Изучение кинетики перегруппировки **I** в **II** в монохлоруксусной к-те при 100° показало, что это р-ция первого порядка ($k_1 = 9{,}9 \cdot 10^{-2}$ час$^{-1}$). В этих условиях (+)-*транс*-пиноновая к-та, $[\alpha]_{5893}$ + 92,4°, изомеризуется в (—)-*цис*-пиноновую к-ту (**V**), $[\alpha]_{5893}$ — 81,5°; оксим, т. пл. 199,5—200°, $[\alpha]_{5893}$ —34,3°. В начальной стадии (~1 час) константа скорости этой р-ции в два раза больше, чем для р-ции *транс*-кислота → кетолактон. Скорость образования **II** пропорциональна конц-ии суммы *транс*- и *цис*-пиноновых к-т. Предлагается схема р-ций перегруппировки и изомеризации *транс*- и *цис*-пиноновых к-т. (±)-*Транс*-пиноновая к-та (т. пл. 105°) получена окислением смеси, содержащей 97,5% α-и 2,5% β-пинена, при применении CH_2Cl_2 в качестве экстрагирующего в-ва; семикарбазон, т. пл. 217°; S-бензилтиуроний-(±)-*транс*-пинонат, т. пл. 152° (разл.). Аналогичным путем из (+)-α-пинена получена (+)-*транс*-пиноновая к-та (т. пл. 68—69°, оксим, т. пл. 135,5°); 2,4-динитрофенилгидразон **II**, оранжевые иглы (из сп.), т. пл. 163,5°. Л. Р.

77994. *Син-анти*-изомеризация *n*-хлорбензальдоксима фтористым бором. Х а у с е р, Х о ф ф е н б е р г (*Syn-anti* isomerism of *p*-chlorobenzaldoxime with boron fluoride. H a u s e r C h a r l e s R., H o f f e n b e r g D a v i d S.), J. Organ. Chem., 1955, **20**, № 11, 1491—1495 (англ.)

Показано, что *син*-*n*-хлорбензальдоксим (**I**) при насыщении его бензольного р-ра BF_3 при 25—35° и обработке выпадающего комплекса р-ром $NaHCO_3$ превращается в *анти*-изомер (**II**). Строение **II**, полученного этим путем, доказано переведением его в ацетат (**III**) и разложением **III** пиридином, получается *n*-хлорбензонитрил (**IV**). В аналогичных условиях ацетат **I** (**V**) не изменяется. **II**, полученный через HCl-соль, при действии BF_3 образует комплекс, обработка которого $NaHCO_3$ дает **II**. Изомеризация **I** в **II** под влиянием BF_3 идет на 93—98% при 25—35°, а при 10° получается смесь в-в, из которой было вы-

ХИМ

делено 40% **II** и 57% **I**. Однако после нагревания до 135° и обработки р-ром $NaHCO_3$ осадок, полученный при 10°, превращается в **II**. В противоположность HCl-соли или комплексу с BF_3, которые устойчивы в *анти*-конфигурации, свободный альдоксим более устойчив в *син*-конфигурации. Авторы считают вероятным, что взаимные переходы **I** и **II** происходят через промежуточные ионы карбония (**VI** и **VII**), в которых возможно свободное вращение вокруг связи C — N. Р-р **I** в C_6H_6 насыщают BF_3-газом и в осадке получают комплекс **II** с BF_3, выход 99%,

$$\underset{\textbf{VI}}{n\text{-}ClC_6H_4{-}\underset{\underset{(\overline{B}F_3)H{-}N{-}OH}{|}}{C^+}{-}H} \rightleftarrows \underset{\textbf{VII}}{n\text{-}ClC_6H_4{-}\underset{\underset{HO{-}N{-}H(\overline{B}F_3)}{|}}{C^+}{-}H}$$

т. пл. 150—151° (разл.). Из этого комплекса при перемешивании с 5%-ным р-ром $NaHCO_3$ получают **II** (в р-ре и, частично, в осадке), выход 93—98%, т. пл. 142—143° при быстром и 129—130° при медленном нагревании. **II** ацетилируют $(CH_3CO)_2O$ и получают **III**, т. пл. 77—78°. Р-р **III** в C_5H_5N оставляют на 9 час. при ~ 20°, разбавляют водой и получают **IV**, выход 92%, т. пл. 93—94°. В. А.

77995. Перегруппировка N-окиси 2-метилпиридина под действием уксусного ангидрида. Б о к е л х е й д, Х а р р и н г т о н (The rearrangement of 2-methylpyridine-N-oxide with acetic anhydride. B o e k e l h e i d e V., H a r r i n g t o n D o r o t h y L. M i s s), Chemistry and Industry, 1955, № 44, 1423—1424 (англ.)

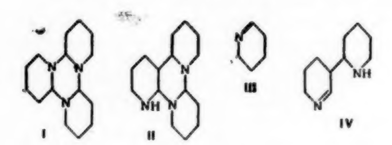
Рассмотрены ионный и радикальный варианты механизма перегруппировки N-окиси 2-метилпиридина (**I**) в ацетат 2-пиридинметанола (**II**) под действием уксусного ангидрида (**III**). Для р-ции характерен индукционный период и последующая за ним бурная экзотермич. стадия, кинетика р-ции мало зависит от полярности р-рителя. При проведении р-ции в присутствии стирола наблюдается полимеризация последнего, хотя она не имеет места в присутствии отдельно **I** или **III** и в присутствии **III** и пиридина. Отмеченные факты рассматриваются, как свидетельство в пользу радикального механизма, первой стадией которого является взаимодействие **I** и **III** с образованием ацетат-иона и соответствующего ацетилпиридиниевого иона $CH_3C_5H_4N^+OCOCH_3$ (**IV**), распадающегося на радикал $CH_3COO\cdot$ и ион-радикал $CH_3C_5H_4N\cdot^+$(**V**) с свободной валентностью и положительным зарядом при атоме N. **V** в р-ции с CH_3COO^- отщепляет протон с образованием радикала α-пиколила $C_5H_4NCH_2\cdot$(**VI**). **VI** в р-ции с **IV** образует **II** и регенерирует **V**. Отмечено, что окиси алифатич. аминов подвержены аналогичным р-циям с **II**. И. М.

77996. Перегруппировка и конденсация соединений Рейссета с реактивами Гриньяра. В у л ф, М а к - Ю э н, Г л е й з ь е р (The rearrangement and condensation of Reissert compounds with Grignard reagents. W o l f A l f r e d P., M c E w e n W i l l i a m E., G l a z i e r R. H.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 4, 861—868 (англ.)

При действии CH_3MgBr (**I**) на 1-бензоил-1,2-дигидрохинальдонитрил (**II**) в р-ре диоксана (**III**) при 60° образуется с выходом 59% метилфенил-2-хинолилкарбинол (**IV**) и следы 2-бензоилхинолина (**V**). Из 1-бензоил-6-метокси-1,2-дигидрохинальдонитрила (**VI**) и 2-бензоил-1,2-дигидрохинальдонитрила (**VII**) получены с выходом 56 и 32% метилфенил-2-(6-метоксихинолин)-карбинол (**VIII**) и метилфенил-1-изохинолилкарбинол. Установлено, что присутствие OCH_3-группы или Cl в пара-положении бензоильной группы **II** снижает выход хинолилкарбинолов (ХК) до 4—10%; в случае 1-*n*-толуил-1,2-дигидрохинальдонитрила (**IX**), 1-ацетил-1,2-дигидрохинальдонитрила образование ХК не имеет места. Предполагается, что образование ХК протекает через отщепление кислотного Н-атома из положения 2 хинолинового кольца анионом CH_3^- с образованием промежуточного карбаниона, изомеризующегося затем с отщеплением CN^- и образованием аналогов **V**. По мнению авторов, влияние пара-заместителей выражается в том, что электронно-притягивающие заместители повышают скорость присоединения CH_3^- к С-атому карбонильной группы, а электронно-отталкивающие заместители снижают скорость изомеризации промежуточного карбаниона, в обоих случаях скорость образования ХК снижается. При действии фенилмагнийбромида на **II** в кипящем **III** образуется 8,5% дифенил-2-хинолилкарбинола и 4% **V**; из **VII** в этих условиях образуется с выходом 50% дифенил-1-изохинолилкарбинол. Р-ция между **II** и мезитилмагнийбромидом при 60° приводит к образованию следов **V**, при проведении р-ции в среде *n*-ксилола при 134° образуется 29% хинолина и следы **V**. Установлено, что **II** и **VI** реагируют с **I** с одинаковой скоростью. Действием **I** на смесь **II**-(карбонил-C^{14}) и неактивного **VI** получен **IV**, меченный C^{14}, и неактивный **VIII**, что доказывает внутримолекулярный характер перегруппировки. Получаемые в этих опытах ХК выделялись из реакционной массы хроматографией на Al_2O_3. Выделение **IV** или **VIII** из смеси достигалось добавлением избытка неактивного чистого ХК, подлежащего выделению, к исследуемому образцу и последующей перекристаллизацией из смеси эфир-гексан и абс. эфир. **IX** получен при р-ции KCN (0,48 моля), хинолина (0,16 моля) и *n*-толуилхлорида (0,32 моля) в 200 *мл* воды, выход 42,3%, т. пл. 149,5—150,2° (из CCl_4). Действием HCl на **IX** в водн. р-ре в присутствии 2,4-динитрофенилгидразина (**X**) получен *n*-толуальдегид-2,4-динитрофенилгидразон, выход 96,3%, и хинальдиновая к-та, выход 52,7% 2-*n*-хлорбензоил-1,2-дигидрохинальдонитрил (**XI**) синтезирован при р-ции KCN и изохинолина с *n*-хлорбензоилхлоридом в воде, выход 11%, т. пл. 155,2—155,8° (из диизопропилового эф.). Действием конц. HCl на **XI** в присутствии **X** получен *n*-хлорбензальдегид-2,4-динитрофенилгидразон, выход 50%. И. М.

77997. Механизм реакции превращения α-трипиперидеина в изотрипиперидеин в водном растворе. Ш ё п ф, О т т е (Der Reaktionsmechanismus des Übergangs von α-Tripiperidein in Isotripiperidein in wäßriger Lösung. S c h ö p f C l e m e n s, O t t e K u r t), Chem. Ber., 1956, **89**, № 2, 335—340 (нем.)

Показано, что превращение α-трипиперидеина (**I**) в изотрипиперидеин (**II**) в водн. р-ре при pH 9 и 25°, протекающее по закону р-ции 1-го порядка, идет через следующие



стадии: А) распад **I** на 3 мол. α-пиперидеина (**III**); Б) конденсация 2 мол. **III** в тетрагидроанабазин (**IV**); В) соединение **IV** с 1 мол. **III** в **II**, устойчивый при этих условиях. Суммарная скорость р-ции при не очень малых конц-иях **I** определяется мономолекулярной стадией А. Это доказывается наблюдением, что выход **II** во времени при постоянном pH 9 и конц-иях **I** 0,2 *M*, 0,1 *M* и 0,01 *M* не зависит от конц-ии **I** и при прочих равных условиях равняется 79—80%. Однако при большом разведении **I** (0,001 *M*) выход **II** падает потому, что при этом условии скорость р-ции определяется стадией Б и протекает по бимолекулярному закону. В среде минер. к-т **I** и **II** расщепляются на молекулы мономера, который можно отогнать с водяным паром после подщелачивания р-ра. В. Р.

77998. Исследования механизма реакции Фриделя — Крафтса; реакция бромистого этила и бромистого алюминия. С и к с м а, Х е н д р и к с (Investigations of the mechanism of the Friedel-Crafts reaction; the reaction of ethyl bromide and aluminium bromide. S i x m a F. L. J.,

H e n d r i k s H.), Proc. Koninkl. nederl. akad. wet., 1956, **B59**, № 1, 61—67 (англ.)

С целью уточнения механизма р-ции Фриделя — Крафтса исследованы методом меченых атомов обмен Br-атомов и изомеризация при взаимодействии C_2H_5Br и $AlBr_3$. Скорость обмена Br-атомов $AlBr_3$ и $C_2H_5Br^{82}$ в р-ре CS_2 при т-ре от 0 до —26° пропорциональна конц-ии $C_2H_5Br^{82}$ и квадрату конц-ии $AlBr_3$ соответственно ур-ниям: $C_2H_5Br^{82} + 2AlBr_3 \rightleftarrows AlBr_3 + C_2H_5Br + AlBr_2Br^{82}$ (1) или $C_2H_5Br^{82} + 2Al_2Br_6 \rightleftarrows Al_2Br_6 + C_2H_5Br + Al_2Br_5Br^{82}$ (2). Кинетич. данные не дают возможности решить, реагирует ли бромистый алюминий в форме $AlBr_3$ или Al_2Br_6. Вычислены константы скорости третьего порядка k_{III} ($л^2 \cdot моль^{-2} сек^{-1}$) для ур-ния (1): при т-ре 26,3°, $8,7 \cdot 10^{-3}$; при —15,1°, $19,6 \cdot 10^{-3}$; при 0,1°, $85 \cdot 10^{-3}$. Кажущаяся энергия активации 11,7 *ккал/моль*. По мнению авторов, эти результаты показывают, что на основании наблюдения быстрой р-ции обмена нельзя делать заключение об участии в обмене иона карбония. Изомеризация проводилась путем нагревания $C^{14}H_3CH_2Br$ и $AlBr_3$ в течение нескольких часов при 25—50°. Конц-ия $AlBr_3$ во всех опытах постоянна. Для измерения распределения радиоактивности в C-атомах после р-ции переводят C_2H_5Br в C_2H_5OH и затем в CHJ_3 и CO_2, которые превращают в $BaCO_3$. Найдены константы скорости изомеризации $C^{14}H_3CH_2Br$ при постоянной конц-ии $AlBr_3 = k \cdot x$ ($сек^{-1}$): при т-ре 25°, $2,83 \cdot 10^{-6}$; 30°, $4,92 \cdot 10^{-6}$; 40,1°, $14,4 \cdot 10^{-6}$; 50,2°, $35,3 \cdot 10^{-6}$. Кажущаяся энергия активации 19,1 *ккал/моль*. При изомеризации C_2H_5Br нагреванием с $AlBr_3$ в течение 5 час. при 25° в атмосфере DBr найдено, что после р-ции C_2H_5Br содержит 0,03% избыточного D. Следовательно, изомеризация не происходит путем элиминирования и последующего присоединения HBr. А. К.

77999. Влияние изменения среды на скорость алкилирования. В и д е к в и с т (The effect of changing medium upon the rate of alkylation. W i d e q v i s t S i g v a r d), Arkiv kemi, 1956, **9**, № 5, 475—487 (англ.)

Изучена кинетика р-ции CH_3J(**I**) с Na-производным этилового и метилового эфиров ацетоуксусной к-ты (**II**) соответственно с C_2H_5OH и CH_3OH при 25°. Избыток свободного эфира ускоряет р-цию пропорционально повышению конц-ии эфира, но строго второй порядок р-ции указывает на отсутствие алкилирования свободного эфира. Р-ция **I** с **II** ускоряется также в присутствии ацетонитрила (10 и 20%) и диоксана (20 и 40%); скорость р-ции возрастает линейно с объемным содержанием добавляемого р-рителя. Автор делает вывод, что изменение диэлектрич. постоянной среды играет незначительную роль, а наблюдаемое ускорение р-ции обусловлено уменьшением конц-ии спирта и сдвигом равновесия: активированный комплекс + + спирт $\rightleftarrows$ сольват + **I**. Исследована также р-ция **I** с CH_3ONa в смесях CH_3OH-диоксан. Скорость р-ции значительно возрастает при повышении конц-ии диоксана. Г. Б.

78000. Каталитические реакции простых ароматических соединений с этиленовыми системами. Часть III. Замещенные акриловые кислоты. Д и п п и, Я н г (The catalysed reactions of simple aromatic compounds with ethylenic systems. Part III. Substituted acrylic acids. D i p p y J. F. J., Y o u n g J. T.), J. Chem. Soc., 1955, Nov., 3919—3923 (англ.)

Рассмотрены конденсации замещ. акриловых к-т (АК) с бензолом и отчасти с C_6H_5Cl в присутствии $AlCl_3$. Фенил присоединяется вообще к β-углеродному атому, кроме случая α-фенилакриловой (**I**) к-ты, где в определенных условиях присоединение фенила происходит в α-положении. β-Присоединение к ββ-диметилакриловой к-те дает выход 94%, к *о*-хлоркоричной к-те 18%. Возможен также перенос водорода. Из ββ-дифенилакриловой к-ты получена ββ-дифенилпропионовая к-та (**II**) с выходом 55%, из β-метил-β-фенилакриловой к-ты — β-метил-β-фенилпропионовая к-та (42%). Такие явления имеют всегда место в случае ββ-арилзамещ. АК. Возможно также замещение арильного заместителя в АК на другой из р-рителя; так из *п*-метилкоричной к-ты в C_6H_6 получена ββ-дифенилпропионовая к-та (75—100%). Обратное замещение фенила на толил не происходит. Из *п*-метоксикоричной к-ты в C_6H_6 с $AlCl_3$ получена *цис-п*-метоксикоричная к-та и β-(*п*-окси-*м*-метилфенил)-β-фенилпропионовая к-та (**III**), строение которой установлено сравнением ее константы электролитич. диссоциации с другими изомерными к-тами. При 25° $k \cdot 10^5$ к-ты **III** равна 2,15, к-ты **II** 3,2, β-*п*-метоксифенил-β-фенилпропионовой к-ты 3,0. *м*-Нитрокоричная к-та не реагирует, но образует комплекс с $AlCl_3$. Р-ция с коричной к-той в C_6H_6 катализируется $AlBr_3$, но не $SnCl_4$ и $TiCl_4$. Описанные р-ции рассматриваются как нуклеофильные присоединения Ar — H к β-углеродному атому, несущему избыточный положительный заряд вследствие поляризации двойной связи под действием $AlCl_3$. В случае **I** к β - C присоединяется $AlCl_3$ и местом присоединения Ar становится исключительно α - C. Р-ция обмена Ar с радикалами р-рителя объясняется отщеплением ArH и присоединением молекул р-рителя к образовавшемуся ненасыщ. соединению. Замещение арильных заместителей невозможно у дифенилуксусной к-ты в р-ре C_6H_5Cl, но γγ-дифенил-*н*-масляная к-та дала в C_6H_5Cl γγ-ди-*п*-хлорфенил-*н*-масляную к-ту. Для замещения необходима гем-диарильная система в β-положении к электроотрицательной группе. Опыты проводили по описанным ранее методикам. Часть II см. J. Chem. Soc., 1952, 1817. В. Э.

78001. Механизм некоторых реакций металлорганических соединений. Р о б и н с о н (Mechanism of some reactions of organo-metallic compounds. R o b i n s o n R o b e r t), Chem. Age, 1956, **74**, № 1921, 997—999 (англ.)

Рассматривается механизм р-ции Циглера (РЦ). Автор проводит аналогию между РЦ и взаимодействием магнийорганич. соединений с карбонилсодержащим соединением. Во втором случае первой стадией р-ции является координация атома магния с атомом кислорода карбонильной группы с образованием промежуточного комплекса (см. схему 1). Затем происходит миграция группы R с парой электронов. Однако связь Mg—R может разорваться и гомолитически, при этом группа R мигрирует в виде радикала. Автор считает вероятным как гетеро-, так и гомолитич. разрыв связи Mg—R в случае р-ции Гриньяра и связи Al—R в случае РЦ. Полярность связи C—C в олефинах на-

$$>C=O\ \ Mg(R)-X \longrightarrow >\overset{\oplus}{C}-O\cdots\overset{\ominus}{Mg}X(R) \longrightarrow >C(R)-O-MgX \quad (1)$$

$$R_2Al(R)\ \ CH_2=CH_2 \longrightarrow R_2\overset{\ominus}{Al}\cdots CH_2=\overset{\oplus}{C}H_2 \longrightarrow R_2AlCH_2CH_2R \quad (2)$$

$$\text{I} \qquad\qquad\qquad \text{II} \qquad\qquad\qquad \text{III}$$

$$R-Al(R_2)\ CH_2=CH_2\ (CH_2=CH_2)\ CH_2=CH_2 \leftarrow R \longrightarrow R_2Al(CH_2CH_2)_{n+2}R \quad (3)$$

много меньше полярности связи C—O в карбонильных соединениях, но, в зависимости от условий, она может оказаться достаточно большой для того, чтобы стала возможной р-ция между олефином и в-вом, являющимся акцептором электронов. По аналогии с изложенными представлениями механизм РЦ может быть представлен схемой (2). Первой стадией этого процесса является атака атома Al активированной молекулой этилена (**I**). Образующийся при этом комплекс (**II**) затем перегруппировывается с образованием новой молекулы триалкилалюминия (**III**). Важным элементом РЦ является обратимое разложение **III** с образованием α-олефина и диалкилалюминийгидрида: **III** $\rightleftarrows R_2AlH + CH_2=CHR$. Равновесие сдвигается вправо при повышении т-ры и в присутствии никеля. Механизм полимеризационной РЦ, идущей в присутствии избытка **I** или другого олефина, может быть представлен схемой

(3). При этом, если $n=1$ или 2, то перемещение R от атома Al к концу цепи, по-видимому, происходит внутримолекулярно, если n очень велико, то перемещение R идет межмолекулярно, если же n занимает промежуточное значение, то внутри- и межмолекулярный процессы могут идти в различном соотношении. РЦ с успехом может быть проведена в присутствии $TiCl_4$, действие которого сводится к активации I на поверхности $TiCl_4$. Различие между полимеризацией при высоком и низком давлении несущественно, так как истинные давления газов, адсорбированных на твердых поверхностях, очень велики. Р. К.

78002. **Стереохимия реакции кетонизации енолов. II.** Зиммерман (The stereochemistry of the ketonisation reaction of enols. II. Zimmerman Howard E.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 6, 1168—1173 (англ.)

Изучены р-ции 2-метил-3-фенилинданона (**I**). *Цис*-**I** синтезирован гидрированием 2-метил-3-фенилиндона (**II**) с PtO_2 в нейтр. среде. Гидрирование **II** с PtO_2 в смеси спирта с этилацетатом в щел. среде приводит к *транс*-**I**. При обработке CH_3ONa при 20° *цис*-**I** на 79% переходит в *транс*-**I**. Бромирование *цис*-**I** или *транс*-**I** в CH_3COOH приводит к смеси стереоизомерных 2-бром-2-метил-3-фенилинданонов (**IIIа**) и (**IIIб**). В то время как *цис*-**I** легко бромируется при 20°, бромирование *транс*-**I** удается осуществить лишь при 60° в присутствии HBr. При дебромировании с HJ как **IIIа**, так и **IIIб** дают один и тот же продукт, из которого удается выделить только *цис*-**I**. Образование одного и того же продукта из **IIIа** и **IIIб** объясняется тем, что р-ция проходит через енольную форму (**Iа**). Преимущественное образование *цис*-**I** при кетонизации **Iа** авторы объясняют тем, что донор протонов атакует тригональный α-углеродный атом **Iа** с менее затрудненной стороны. В соответствии с принципом микроскопич. обратимости *цис*-**I** должен енолизироваться легче *транс*-**I**, чем и объясняется более быстрое бромирование *цис*-**I**. Восстановление **II** Li в жидком NH_3 приводит к смеси *цис*-**I** и *транс*-**I** (8 : 2) наряду с неидентифицированным гидроксилсодержащим в-вом. Стерич. направленность р-ции восстановления **II** Li в жидком NH_3 зависит от способа разложения Li-комплекса. При добавлении последнего к насыщ. водн. р-ру NH_4Cl образуется преимущественно *цис*-**I**, в то время как быстрое добавление твердого NH_4Cl к Li-комплексу приводит главным образом к *транс*-**I**. Если допустить, что р-ция восстановления **II** проходит через **Iа**, то преимущественное образование *цис*-**I** можно объяснить стереоспецифичной кетонизацией **Iа**. Кетонизация **Iа** протекает менее стереоспецифично, чем кетонизация енольной формы 1-фенил-2-бензоилциклогексана (**IV**) (см. сообщение I РЖХим, 1956, 64817), так как в случае **IV** прототропная атака стерически еще более затруднена. При хроматографировании на щел. или нейтр. Al_2O_3 *цис*-**I** переходит в *транс*-**I**. *Цис*-**I** и *транс*-**I** дают один и тот же 2,4-динитрофенилгидразон. 9 *г* **II** гидрируют в 60 *мл* этилацетата в присутствии PtO_2 до поглощения 1350 *мл* H_2. После фильтрации и удаления р-рителя выделяют *цис*-**I**, выход 4,7 *г*, т. пл. 59—60° (из водн. CH_3OH); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 196—197° (из лигр.). Аналогичный результат получают при гидрировании **II** в среде C_6H_6. 10 *г* **II** в 50 *мл* этилацетата и 100 *мл* спирта гидрируют в присутствии PtO_2 и NaOH (1 *г*). Продукт р-ции хроматографируют на Al_2O_3; смесью гексана с эфиром (4 : 1) вымывают *транс*-**I**, выход 5,4 *г*, т. пл. 61—62° (из водн. CH_3OH). Смесь 120 *мг* *цис*-**I**, 3 *мл* CH_3OH, 0,5 *мл* воды и 10 *мг* K_2CO_3 кипятят 50 мин., добавляют воду и отфильтровывают *транс*-**I**, выход 92 *мг*. К р-ру C_2H_5ONa (из 46 *мг* Na и 2,5 *мл* спирта) добавляют 222 *мг* *цис*-**I**, выдерживают смесь 2,5 часа при 20°, выливают ее в воду, экстрагируют эфиром и выделяют кристаллич. продукт, содержащий, судя по ИК-спектру 79% *транс*-**I**. К 310 *мг* Li в 250 *мл* жидкого NH_3 добавляют р-р 2,2 *г* **II** в эфире, смесь перемешивают 15 мин. и выливают ее тонкой струйкой в суспензию NH_4Cl в 600 *мл* насыщ. водн. р-ра NH_4Cl. Смесь экстрагируют эфиром, продукт р-ции хроматографируют на H_2SiO_3. Эфиром под давлением вымывают непрореагировавший **II** и *цис*-**I**, выход 0,35 *г*. Смесью эфира с гексаном (1 : 1) вымывают 0,79 *г* в-ва, содержащего, судя по ИК-спектру, OH-группу. При хроматографировании неочищ. продукта р-ции на Al_2O_3 получают только *транс*-**I**. К р-ру 1,2 *г* *цис*-**I** в 5 *мл* CH_3COOH добавляют 0,91 *г* Br_2 в 10 *мл* CH_3COOH, смесь выливают в воду, экстрагируют эфиром и выделяют **IIIа**, выход 0,5 *г*, т. пл. 105—106° (из лигр.). Из маточных р-ров получают 36 *мг* **IVб**, т. пл. 133,0—134,5°. 1 *г* *цис*-**II** бромируют в CH_3COOH при 100° (45 мин.), смесь выливают в воду, экстрагируют C_6H_6 и выделяют **IVа**, выход 0,61 *г*. К р-ру 276 *мг* *транс*-**I** в 2 *мл* CH_3COOH добавляют 208 *мг* Br_2 в 1 *мл* CH_3COOH. Смесь нагревают до 70° и продукт р-ции хроматографируют на H_2SiO_3. Смесью гексана с эфиром (95 : 5) вымывают **IIIа**, выход 320 *мг*. Смесь 7 *г* *транс*-**I**, 5,6 *г* Br_2 и 90 *мл* CH_3COOH, содержащей 3 капли 48%-ной HBr, нагревают 1 час при 55°, выливают в воду, экстрагируют C_6H_6 и выделяют 2,09 *г* **IIIа** и 0,62 *г* **IIIб**. К р-ру 301 *мг* **IIIа** или **IIIб** в 10 *мл* ацетона добавляют 10 *мл* 47%-ной HBr и через 3 мин. воду и $Na_2S_2O_3$. Смесью эфира с пентаном (1 : 1) извлекают *цис*-**I**, выход 76%. Л. Б.

78003. **Образование β-алкоксикетонов в щелочной среде и реакционная способность системы** $O{=}\overset{0}{C}{-}\overset{1}{C}{=}\overset{2}{C}{-}$. Дюбуа, Луфт (Formation de β-alcoxycétones en milieu basique et réactivité du système $O{=}\overset{0}{C}{-}\overset{1}{C}{=}\overset{2}{C}{-}$. Dubois Jacques-Émile, Luft Robert), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 7, 905—908 (франц.)

Для изучения механизма р-ции образования β-алкоксикетонов проведены опыты конденсации спиртов с α, β-этиленовыми кетонами строения $O = C - \overset{1}{C} = \overset{2}{C} -$. При действии CH_3OH в присутствии KOH происходит присоединение спирта к связи $-\overset{1}{C} = \overset{2}{C}$. Первичные спирты присоединяются легко, причем выход продукта р-ции уменьшается с удлинением цепи спирта. Спирты *изо*-строения и этиленгликоль в р-цию не вступают. В случае наличия CH_3-группы у атома $C_{(1)}$ в исходном кетоне р-ция не протекает. И. М.

78004. **Новый метод цианэтилирования. Часть III. Механизм реакции.** Саймерман-Крейг, Мойл, Николсон, Уэрнер (A novel method of cyanoethylation. Part III. The mechanism of the reaction. Cymerman-Craig J., Moyle M., Nicholson A. J. C., Werner R. L.), J. Chem. Soc., 1955, Nov. 3628—3631 (англ.)

Исследован механизм образования N-2-цианэтиларил-аминов при взаимодействии 2-диэтиламиноэтилцианида (**I**) с солями ариламинов (J. Chem. Soc., 1951, 3311). Авторы не согласны с Бехли (Ж. общ. химии, 1951, **21**, 86), который полагает, что р-ция идет путем разложения соли **I** на акрилонитрил (**II**) и соль диэтиламина и последующей конденсации **II** с ариламином. По их мнению, р-ция заключается в нуклеофильном замещении: $[CN(CH_2)_2N^+H(C_2H_5)_2]X^- + NH_2R \rightarrow [CNCH_2CH_2N^+H_2R]X^-$ (**III**) $+ NH(C_2H_5)_2$; **III** $+ NH(C_2H_5)_2 \rightarrow CNCH_2CH_2NHR + [N^+H_2(C_2H_5)_2]X^-$. Эта схема основана на следующих данных: солянокислый **I** в условиях р-ции стабилен; **II** не взаимодействует с ариламинами или их солями, но добавка 0,1 моля диэтиламмонийбензолсульфаната к смеси 1 моля **II** и 1 моля *п*-анизидина (**IV**) приводит к образованию N-2-цианэтил-*п*-анизидина (**V**) с выходом 59%; **II**, диэтиламин и соляно-

кислый **IV** образуют до 76% **V**; **II**, **IV** и хлорид диэтиламмония образуют 79% **V** и 7% N,N-ди-(2-цианэтил)-*n*-анизидина; при взаимодействии 1-дейтеро-2-диэтиламиноэтилцианида (**VI**) с солью **IV** получен диэтиламин, в котором масс-спектрометрич. методом не обнаружено $ND(C_2H_5)_2$, следовательно, группа CH_2CHDCN не изменялась во время р-ции. Для получения **VI** $NH(C_2H_5)_2$ кипятили 0,5 часа с р-ром C_2H_5MgBr (из 9,6 *г* Mg) в 135 *мл* эфира, эфир отогнали, добавили 100 *мл* диизоамилового эфира и при охлаждении льдом 12 *г* D_2O, выход N-дейтеродиэтиламина (**VII**) 50%, поглощение в ИК-области при 2434 $см^{-1}$ (N—D-связь). Р-цией эквимолярных кол-в **II** и **VII** получили **VI**, т. кип. 100—101°/30 *мм*, $n^{17}D$ 1,4350, C—D-связь обнаружена по ИК-спектру (2192 $см^{-1}$). 1,5 моля **VI** кипятили (1,5 часа, 180°) с 1 молем бензолсульфоната-*n*-анизидиния, с помощью 2 *мл* ацетона осадили бензосульфонат диэтиламмония, из фильтрата выделили **V**, т. пл. 62—64°, т. кип. 135—140°/0,001 *мм*. Часть II см. РЖХим, 1955, 11691. Е. З.

78005. Изотопное исследование восстанавливающего действия реактива Гриньяра. Данн, Уоркентин (An isotopic study of the reducing action of the Grignard reagent. Dunn G. E., Warkentin John), Canad. J. Chem. 1956, **34**, № 1, 75—84 (англ.)

Исследовано восстановление бензофенона (**I**) в бензгидрол (**II**) образцами изобутилмагнийбромида (**III**), меченными дейтерием в α-, β- и γ-положениях. На 1 моль **I** брали 2 моля **III**. Р-цию вели при кипячении в сухом эфире. Выход **II** 80% с т. пл. 66°. Установлено, что к карбонильному атому углерода **I** переходит водород только из β-положения **III**. Определена величина кинетич. изотопного эффекта (ИЭ), равная 2,0—2,2. Полученные данные согласуются с механизмом, предложенным Уитмором (J. Amer. Chem. Soc., 1942, **64**, 1239):

$$R_2C{=}O + XMgCH_2CHR_2 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} [R_2C{=}\overset{+}{O}{-}Mg(X)CH_2CHR_2](A) \xrightarrow{k_2} R_2C(OMgX)CH_2CHR_2;\ A \xrightarrow{k_3} R_2CHOMgX + R_2C{=}CH_2.$$

Найденную величину ИЭ авторы объясняют тем, что комплекс А находится в равновесии с реагентами, причем $k_{-1} > k_3$. Образцы **III**, меченные в α-, β- и γ-положениях, были получены из бромидов, приготовленных из соответствующих дейтероизобутиловых спиртов (**IV**). α-Дейтеро-**IV** получен восстановлением изомасляного альдегида $LiAlD_4$, выход 70%, т. кип. 96—107°. Д-дейтеро-**IV** получен по схеме:

$$(CH_3)_2C(COOC_2H_5)_2 \xrightarrow{KOH} (CH_3)_2C(COOH)_2 \xrightarrow{D_2O} (CH_3)_2C(COOD)_2 \xrightarrow[-CO_2]{нагревание} (CH_3)_2CDCOOD \xrightarrow{LiAlH_4} (CH_3)_2CDCH_2OH,$$

выход 60%, т. кип. 96—107°. Попутно была найдена величина ИЭ при декарбоксилировании диметилмалоновой к-ты, равная 4,5. Д-дейтеро-**IV** получен с выходом 65% по схеме:

$$(CH_3)_2CO \xrightarrow{D_2O} (CD_3)_2CO \xrightarrow{LiAlH_4} (CD_3)_2CHOH \xrightarrow{PBr_3} (CD_3)_2CHBr \xrightarrow{Mg} (CD_3)_2CHMgBr \xrightarrow{CO_2} (CD_3)_2CHCOOH \xrightarrow{LiAlH_4} (CD_3)_2CHCH_2OH.$$

А. Р.

78006. О механизме реакции Дёбнера. Ди-Фонцо (Sul meccanismo della reazione di Doebner. Di Fonzo M.), Boll. Soc. ital. biol. sperim., 1954, **30**, № 8-11, 1080—1082 (итал.)

Направление р-ции между ароматическим амином и пировиноградной к-той зависит от величины валентного угла ϑ в NH_2-группе и от электронной плотности (ЭП) при С-атоме в орто-положении. При равных значениях ϑ склонность к замыканию хинолинового кольца возрастает с увеличением ЭП. При равенстве ЭП она увеличивается с уменьшением ϑ, т. е. происходит превращение, сопровождающееся наименьшей деформацией валентных углов, в частности, большее значение ϑ способствует замыканию тетрагидропиррольного кольца. Е. Б.

78007. Об ускоряющем действии угольной кислоты на расщепление S-α-аминоацильных соединений. Виланд, Ламберт, Ланг (Über die beschleunigende Wirkung der Kohlensäure auf die Spaltung von S-α-Aminoacyl-Verbindungen. Wieland Theodor, Lambert Rudolf, Lang Hans Ulrich), Liebigs Ann. Chem., 1955, **597**, № 3, 181—195 (нем.)

Исследовано явление ускорения разрыва связи S—CO α-аминоацилмеркаптанов под влиянием $NaHCO_3$ (**I**) в водн. р-рах при рН 6—9. Действие $NaHCO_3$ специфично; анионы HPO_4^{2-}, SO_4^{2-}, HSO_3^-, HBO_3^{2-}, HCO_2^- не ускоряют разрыва связи S—CO. О скорости судили по понижению характерного для связи S—CO максимума поглощения (230—240 *mμ*). Р-ция расщепления проводилась с S-α-аминоацилмеркаптанами строения NH_2CHR'-$COSCH_2CH_2R$ (**II**). S-аланилэтилмеркаптан (**IIа**, R=H, R'=CH_3) сравнительно устойчив в водн. р-рах **I**; S-аланил-N-ацетилтиоэтаноламин (**IIб**, R=$NHCOCH_3$, R'=CH_3) расщепляется легче, чем **IIа**; S-валил-N-глицилтиоэтаноламин [**IIв**, R=$NHCOCH_2NH_2$, R'=$CH(CH_3)_2$] весьма быстро подвергается расщеплению благодаря индуктивному эффекту и, особенно, удобному взаимному расположению S- и NHCO-группы. Значение циклизации показано на модельной р-ции гидролитич. расщепления сукцинилтиофенола на янтарный ангидрид и тиофенолят. У S-валил-N-глицил-N-метилтиоэтаноламина [**IIг**, R=$N(CH_3)COCH_2NH_2$, R'=H] расщепление замедлено по сравнению с **IIв**. Скорость расщепления возрастает с увеличением конц-ии **I**. Авторы полагают, что роль **I** в процессе расщепления **II** состоит в воздействии свободной CO_2 или иона HCO_3^- при рН 6—9 на NH_2-группу α-аминоацильного радикала:

$$-NH_2 + CO_2 \rightleftarrows [-\overset{+}{N}H_2CO_2^-] \underset{+H^+}{\overset{-H^+}{\rightleftarrows}} -NHCO_2^-$$

или

$$-NH_2 + HCO_3^- \rightleftarrows [-\overset{+}{N}H_2C(O^-)_2OH] \xrightarrow{-H_2O} -NHCO_2^-.$$

Образующийся при этом карбаминат (**III**) превращается в непрочный циклич. ангидрид (**IV**), легко распадающийся на меркаптид (**V**) и внутренний ангидрид карбаминовой к-ты (**VI**), который при 10° быстро гидролизуется с образованием CO_2 и аминокислоты. При действии на **IV** амина происходит аминолиз. Продукт (**VII**) превращается в карбаминат (**VIII**), который декарбоксилируется, давая (**IX**)

```
NHCOO⁻             III  NHCO                  IV   NHCO
|                       |     \                    |    \
|                       |      >O                  |     >O  +
CHR'COSCH₂CH₂R  ⇄  CHR'C(—O⁻)SCH₂CH₂R  ⇄  CHR'CO    VI

                      H₂O                            +R″NH
      +RCH₂CH₂S⁻  ———→  R'CH₂NHCOOH;   IV  ————→
                      CO₂

   NHCO                  NHCOO⁻                  R'CHNH₂
   |    \       VII      |          VIII  +H⁺    |
→  |     >O        →     |              ——→      |          + CO₂.
   CHR'C(—O⁻)NHR″        CHR'CONHR″     ←——      CONHR″
                                                  IX
```

Ускоренное расщепление **IIв** по сравнению с **IIг** авторы объясняют легкостью образования промежуточного продукта $R'CHNHC(=O)OC(-O^-)N(CH_2CH_2SH)COCH_2NH_2$ из **IV** (при R=$NHCOCH_2NH_2$) за счет Н при амидном N. Дихлоргидрат **IIг** синтезирован следующим образом: из N-метилколамина и $SOCl_2$ в $CHCl_3$ получен хлоргидрат β-хлорэтилметиламина (**X**). При обработке **X** (13 *г*) р-ром 25 *г* $Na_2S_2O_3$ в 50 *мл* воды образуется после кипячения с йодом N-метилцистиламин (**XI**), выход 21 *г*, т. пл. 209°. Амальгамой Na восстанавливают **XI** в соответствующий меркаптан (крайне гигроскопичный), вы-

XUM

ход 60%. Из **XI** (6,5 *г*), карбобензоксиглицина (10,5 *г*), триэтиламина (7 *мл*) и этилового эфира хлормуравьиной к-ты (5 *мл*) получен N, N'-дикарбобензоксиглицил-N-метилцистиламин (**XII**), выход 60%. Действием Na в жидком NH_3 на **XII** образуется N-глицил-N-метилцистеиламин (**XIII**), т. пл. 111°. Из **XIII** (0,5 *г*) и хлоргидрата валилтиофенола (3 *г*) в CH_3OH синтезирован **II г**. Остальные аминоацильные соединения синтезированы по способу Виланда и др. (РЖХим, 1955, 34615, 40272). Сукцинилтиофенол получен из 1,02 *г* C_6H_5SH и 1 *г* янтарного ангидрида в тетрагидрофуране в присутствии триэтиламина, выход 2 *г*, т. пл. 70°. В. Р.

78008. **Декарбоксилирование ацетондикарбоновой кислоты, катализируемое ионами металлов. II. Каталитическое действие ионов меди и алюминия. Тояма, Кубокава, Йосида** (アセトンジカルボン酸の脱炭反酸應に對する金屬イオンの觸媒作用．第2報．アルミニウム，銅イオンの觸媒作用．外山修，窪川祥，吉田安雄），日本化學誌雜，Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1954, **75**, № 9, 879—881 (япон.)

Описанным ранее методом (см. сообщение I, РЖХим, 1955, 34382) изучено каталитич. действие Al^{3+} и Cu^{2+} и их влияние на кинетику декарбоксилирования $OC(CH_2COOH)_2$. Каталитич. действие ионов металлов связывается с образованием неустойчивых промежуточных соединений.

Chem. Abstrs, 1956, **50**, № 1, 186. T. Katsurai.

78009. **О термической диссоциации органических соединений. VIII. Действие заместителей на термическую диссоциацию тризамещенных мочевин. Мукаияма, Одзаки, Кобаяси** (On the thermal dissociation of organic compounds. VIII. The effects of the substituents on the thermal dissociation of tri-substituted ureas. Mukaiyama Teruaki, Ozaki Shoichiro, Kobayashi Yasuhiro), Bull. Chem. Soc. Japan, 1956, **29**, №1, 51—54 (англ.)

Изучена кинетика термич. диссоциации тризамещ. мочевины при 100—150° в к-тах *н*-каприновая, *н*-капроновая фенилуксусная, бензойная) и спиртах (бензиловый, этиленгликоль, глицерин) при соотношении р-рителя и мочевины 100 молей : 1 моль. Найдено, что р-ция имеет первый порядок по отношению к мочевине. Предположено, что имеет место следующий механизм: $R_2^1NCONHR^2 \rightleftarrows R^2NCO + R_2^1NH$; $R^2NCO + R^3COOH \rightleftarrows R^3COOCONHR^2 \rightarrow R^3CONHR^2 + CO_2$; $R^2NCO + R^4CH_2OH \rightleftarrows R^2NHCOOCH_2R^4$. Решающими факторами для диссоциации являются основность одного и кислотность другого атома азота. Относительная основность азота в мочевине определяется основностью соответствующего амина. В тризамещ. мочевинах основность атома азота больше, чем в дизамещ. и соответственно скорости диссоциации выше. Для тризамещ. мочевин скорость диссоциации уменьшается в ряду 1,1-дициклогексил-3-фенилмочевина (**I**) > > 1,1-дициклогексил-3-*н*-пропилмочевина (**II**), 1,1-диизопропил-3-фенилмочевина (**III**) > 1,1-диизопропил-3-*н*-пропилмочевина (**IV**) ≫ 1,1-дибензил-3-фенилмочевина (**V**) > > 1,1-дибензил-3-*н*-пропилмочевина (**VI**). Протонодонорные свойства мочевины определяются характером заместителя R^2, так, 3-фенилзамещ. легче отдает протон, чем 3-*н*-пропилзамещ. мочевина. Тризамещ. мочевина диссоциирует в спирте быстрее, чем в к-тах, в противоположность 1,3-дизамещ. Эти различия определяются преобладанием депротонизации с помощью р-рителя и более основными свойствами спиртов. Тетразамещ. мочевины не имеют подвижного атома водорода и не вступают в р-цию. Авторы отвергают бимолекулярный механизм путем прямой атаки р-рителя. Фенилизоцианат (**VII**) и дициклогексиламин (**VIII**) дают **I**, т. пл. 174,5° (из лигр.), *н*-пропилизоцианат (**IX**) с **VIII** превращают в **II**, т. пл. 146° (из сп.), гигроскопичен. Из **IX** и диизопропиламина (**X**) получают **IV**, т. кип. 129°/8 *мм*, т. пл. 54—56°. **VII** и **X** дают **III**, т. пл. 118° (из лигр.). **IX** с дибензиламином (**XI**) превращается в **VI**, т. пл. 88° (из лигр.). Из **VII** и **XI** получают **V**, т. пл. 124° (из лигр.). В р-р 0,1 моля ди-*н*-бутиламина и 0,2 моля K_2CO_3 пропускают $COCl_2$ (3 часа) и получают 4 *г* 1,1,3,3,-тетра-*н*-бутилмочевину, т. кип. 177—178°/19 *мм*. Сообщение VII см. РЖХим, 1956, 25521. В. Я.

78010. **Влияние растворителя на молекулярное комплексообразование *н*-алкоксидов тантала. Брэдли, Уордло, Уитли** (The effect of solvents on the molecular complexities of tantalum *n*-alkoxides. Bradley D. C., Wardlaw W., Whitley Alice), J. Chem. Soc., 1956, Jan., 5—7 (англ.)

В продолжение предыдущей работы (см. РЖХим, 1956, 9865) были эбулиоскопически определены мол. веса $Ta(OR)_5$ ($R = CH_3$, C_2H_5, C_3H_7 и C_4H_9) в различных р-рителях. Степень комплексообразования практически не зависит от характера R (исключая CH_3) и равна: в толуоле 1,83, в (*изо*-$C_3H_7)_2O$ 1,84, в CH_3CN 1,50 и в C_5H_5N 0,99. Основным фактором, влияющим на комплексообразование, является донорная сила р-рителя (S), т. е. его способность отдавать неподеленную пару электронов электрофильному атому тантала по ур-нию $[Ta(OR)_5]_2 + 2S \rightleftarrows 2S : Ta(OR)_5$. Г. Б.

78011. **Настоящее и будущее теории органических реакций. Кодзима** (有機反應理論の現狀と將來，小島穎男），日本農藝化學會誌，Нихон ногэй кагаку кайси, J. Agric. Chem. Soc. Japan, 1956, **30**, № 2, A15—A20 (япон.)

78012. **Механизм органических реакций. Мураками, Юкава** ）有機化學反應機構○村上增雄，湯川泰秀），化學の領域，Кагаку-но рёйки, J. Japan. Chem., 1956, **10**, № 4, 43—50 (япон.)

Обзор. Библ. 182 назв. М. В.

78013. **Симпозиум по механизмам органических реакций. Юкава** (有機化學反應機構討論會リポート．湯川泰秀），化學と工業, Кагаку то когё, Chem. and Chem. Ind., 1956, 9, № 2, 81—83 (япон.)

78014. **Механизмы реакций. XV. Реакции присоединения к карбонильной группе. Циангидриновый синтез, образование оксимов и семикарбазонов. Францен** (Reaktionsmechanismen. XV. Additionen an die Carbonylgruppe. Cyanhydrinsynthese, Oximbildung, Semicarbazonbildung. Franzen Volker), Chemiker-Ztg, 1956, **80**, № 12, 379—382 (нем.)

Обзор. Библ. 33 назв. Сообщение XIV см. РЖХим, 1956, 71599. М. В.

78015. **Замещение в ряду нафталина. Сунтханкар** (Naphthalene substitution. Sunthankar S. V.), Bombay Technologist, 1955—1956, **6**, March, 33—39 (англ.)

Обзор работ по механизмам замещения. Библ. 9 назв. М. В.

78016. **Предсказание направления реакции двойного разложения. Бек** (Voraussage der Richtung einer doppelten Umsetzung. Beck Gunther), Chemiker-Ztg., 1956, **80**, № 2, 32 (нем.)

Направление р-ции обменного разложения можно предсказать на основании ряда относительной электроотрицательности атомов и радикалов. Р-ции протекают в направлении образования из 2 соединений средней полярности наиболее гетерополярного соединения с одной стороны и наименее гетерополярного с другой. М. В.

78017. **Метоксильная группа. Уайлс** (The methoxyl group. Wiles L. A.), Chem. Revs, 1956, **56**, № 2, 329—385 (англ.)

Подробный обзор свойств группы OCH_3 и ее влияния на р-ции и свойства органич. в-в. Библ. 302 назв. М. В.

78018. **Применение изотопов в органической химии. Семенова, Робертс** (Uses of isotopes in organic chemistry. Semenow Dorothy A., Roberts John D.), J. Chem. Educ., 1956, **33**, № 1, 2—14 (англ.)

Обзор. Библ. 41 назв. М. В.

ХИМ

78019. Применение спектров поглощения в органической химии. Цзи Жу-юнь (吸收光譜在有機化學上的應用 · 稽如運）, 化學世界, ）Хуасюэ шицзе, 1956, № 2, 64—68 (кит.)

Обзор. М. В.

78020. О некоторых терминах органической химии. Мовсумзаде (Бә'зи үзви кимя истилаһлары һаггында. Мәвсүмзадә М. М.), Азәрб. сәнае инст. әсәрләри. Тр. Азерб. индустр. ин-та, 1956, вып. 12, 158—161 (азерб.)

Обсуждаются вопросы номенклатуры органич. соединений на азербайджанском языке. М. В.

78021. Номенклатура органической химии. Роте, Дифини, Силва-Лакас (Nomenclatura da química orgânica. Rothe Otto, Difini Alvaro, Silva Lacaz Paulo da), Engenharia e quim., 1955, **7**, № 6, 13—21 (порт.)

Сводка правил номенклатуры органич. соединений, принятых в Льеже в 1930 г. с учетом дополнений, внесенных на последующих сессиях комиссии по номенклатуре Международного Союза чистой и прикладной химии, а также материалов, опубликованных в редакционном обзоре J. Chem. Soc. за 1952 г. Проведена попытка приспособления правил к особенностям португальского языка. В. П.

78022. Об определении понятия «гомологические ряды». Мовсумзаде М. М., Тр. Азерб. индустр. ин-та, 1955, вып. 11, 45—49 (рез. азерб.)

Автор предлагает следующее определение гомологич. ряда: «...ряд органич. соединений, имеющих общую ф-лу, отличающихся друг от друга на одну или несколько групп CH_2, и каждый последующий член которого может быть выведен от предыдущего замещением атома водорода на метильную группу». М. В.

78023 К. Основные начала органической химии. Изд. 5-е. Том I. Чичибабин А. Е. Перев. с русс. (Principiile fundamentale ale chimiei organice. Vol. 1. Cicibabin A. E. Trad. din limba rusa dupa ed. a 5-a, rev. si compl. Bucuresti, Ed. techn., 1955, 669 p., il.) (рум.)

78024 К. Органическая химия. Берацкова (Organická chémia. Beracková Darina. Bratislava, SPN, 1956, 267 s., il., 20.30 Kčs.) (словац.)

78025 К. Органическая химия. 2-е изд. Пашковский, Раутенштраух (Chemie organiczna. Wyd. 2. Paszkowski M., Rautenstrauch St. Warszawa, Panstw. Wydawn. Techn., 1956, 314, 2 nlb. s., il., 19.30 zł.) (польск.)

78026 К. Органическая химия. Часть 2. Карбоциклические соединения. Плажек (Chemia organiczna. Cz. 2: Związki karbocykliczne. Płażek Edwin, Wrocław, Panstw. Wydawn. Nauk, 1955, 136 s., 7.70 zł.) (польск.)

78027 К. Органическая химия. 2-изд. Краснец, Хегер (Organická chémia. 2. vyd. Krasnec L'udovít, Heger Jozef. Bratislava, SPN, 1955, 302, il., 26.10 Kčs.) (словац.)

78028 К. Курс органической химии. Часть Ia. Анджелеску (Curs de chimie organică. Part. I-a Angelescu Eugen. Bucureşti, Univ. «C. I. Parhon», 1955, 621 p.) (рум.)

78029 К. Органическая химия. Изд. 7-е, перераб. Шмидт, Кемпбелл (Organic chemistry. 7 th ed. rev. Schmidt Julius, Campbell Neil. London, Oliver and Boyd, 1955, 9, 936 p., ill., 35 sh.) (англ.)

78030 К. Основы органической химии. Оппенгеймер, Негели (Grundriss der organischen Chemie. Oppenheimer Carl, Naegeli Carl. 17. Aufl., Neu bearb. Neuenhoeffer Otto. Metze Reinhold. Leipzig, Thieme, 1955, 328 S., 14.50 DM) (нем.)

78031 К. Органическая химия. Изд. 3-е. Кирман (Chimie organique. 3 ed. Kirrmann Albert. Paris, A. Colin, 1955, 2-eme vol., 250 fr.) (франц.)

78032 К. Учебник химии. Том 2. Органическая химия. Изд. 6-е, перераб. Хюккель (Lehrbuch der Chemie. T. 2. Organische Chemie. 6. neubearb. Aufl. Hückel Walter. Leipzig, Geest & Portig, 1955, XIX, 668 S., ill., 18 DM) (нем.)

78033 К. Теоретические основы органической химии. Том 1. Хюккель Перев. с нем. (Theoretical principles of organic chemistry. Vol. 1. Hückel Walter. Transl. from the correct. 7 th German ed. Elsevier, Cleaver-Hume, 1955, 904 pp., 15 doll., 77 sh. 6 d.) (англ.)

78034 К. Современная органическая химия. (Успехи фармацевтической химии. 3 сборник.) (最近の有機合成日本薬學會編, (業學の進歩.第3集.醫齒薬出版. 93-頁, 250 圓. Исияку-сюппан, 1954, 93 стр., 250 иен) (япон.)

78035 К. Физические аспекты органической химии. Уотерс (Physical aspects of organic chemistry. 5th ed. Waters William Alexander. London, Routledge & K. Paul. 1953, xii, 539 pp., 35 sh.) (англ.)

78036 К. Механизмы органических реакций. Барнетт (Mechanism of organic chemical reactions. Barnett Edward de Barry. London, Blackie, 1956, xi, 289 pp., ill., 30 sh.) (англ.)

78037 К. Реакции с N^{15}. Строение диазоуксусного эфира. Люти (Reaktionen mit ^{15}N. Zur Konstitution d. Diazoessigesters. Lüthi Ursula Zürich, Brunner & Bodmer, 1954, 42 S., ill.) (нем.)

78038 К. Фтористый бор и его соединения как катализаторы в органической химии. Топчиев А. В., Завгородний С. В., Паушкин Я. М. М., АН СССР, 1956, 356 стр. 16 р. 90 к.

78039 Д. О замещенном бензтропилиевом катионе. Шеппи (Über ein substituiertes Benztropylium-Kation. Schaeppi Wilfried Heinrich. Diss. techn. Wiss. ETH Zürich, 1955, Schweiz. Buch. 1955, **B55**, № 3, 132 (нем.)

78040 Д. Ступенчатое восстановление тетраметилового эфира пурпурогаллина. Синтез и свойства бензтропилиевого катиона. Ренхард (Über eine stufenweise Reduktion des Purpurogallin-Tetramethyl thers. Synthese und Eigenschaften des Benztropylium-Kations. Rennhard Hans Heinrich. Diss. techn., Wiss. ETH, Zürich, 1955), Schweiz. Buch, 1955, **B 55**, № 6, 273 (нем.)

78041 Д. Часть I. Стереоизомерия органических селеноксидов. Часть II. Новый путь синтеза несимметричных селенидов. Берлант (Part I: The stereochemistry of organic selenoxides. Part II: A new route te unsymmetrical selenides. Burlant William J. Doct. diss. Polytechn. Inst., Brooklyn, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 7, 1170 (англ.)

Металлированием дибензоселенофена бутиллитием и карбоксилированием получен 4-карбоксидибензоселенофен, окислен в 5-окись 4-карбоксидибензоселенофена (**I**). Попытка разделения **I** на стереоизомеры как в водн., так и в безводн. средах не удалась. Также не удалось разделить на *цис-транс*-изомеры симм-диокись диселенана. Показано, что 5-окись дибензоселенофена обменивает свой кислород с H_2O^{18}. Разработана р-ция получения несимметричных селенидов по схеме: ArSeCN + RLi → ArSeR. М. В.

78042 Д. Полярографическое изучение ароматических карбонильных соединений. Шмид (Polarographische Untersuchungen an aromatischen Carbonylverbindungen. Schmid Rudolf. Diss., techn. Wiss., Zürich, 1955), Schweiz. Buch, 1955, **B 55**, № 6, 273 (нем.)

78043 Д. Относительная основность и относительная кислотность амидов. Ласки (The relative basicities and relative acidities of amides. Lasky Jack S. Doct. diss., Univ. Maryland, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 12, 2413—2414 (англ.)

XUM

Относительная основность и кислотность 58 амидов была определена по их влиянию на р-цию этерификации бензгидрола, катализируемую *п*-толуолсульфокислотой (I). Амиды образуют с I комплекс $R'N^{+}H{=}CR{-}O^{-}\cdot HA$ (II), кислотность которого зависит от относительной способности принимать электроны и от пространственных затруднений, вызванных группами R и R'. Предложенная структура II удовлетворительно объясняет отсутствие каталитич. действия амидов в отсутствие I, а также тот факт, что замена Н при азоте на CH_3-группу заметно понижает скорость р-ции. Для 3 серий бензанилидов $RC_6H_4CONHC_6H_5$, $C_6H_5CONHC_6H_4R$ и $RC_6H_4CONHC_6H_4R'$ (где R и R'=CH_3O, CH_3, H, Cl или NO_2) была найдена линейная зависимость от кислотности соответствующих бензойных к-т. Подобная зависимость была найдена и для $RC_6H_4CONH_2$, $RC_6H_4CONHCH_3$, $RC_6H_4CON(CH_3)_2$, $RC_6H_4SO_2NHC_6H_5$ и $C_6H_5SO_2NHC_6H_4R$. Разница в наклоне для 8 прямых хорошо объясняется на основе предположения, что наклон стремится к уменьшению по мере возрастания пространственных препятствий. При переходе в $RCONHC_6H_5$ от R = CH_3 к C_2H_5 основность анилидов заметно уменьшается, но дальнейший переход до *н*-амила не вызывает никакого изменения. Переход от *н*-амила к *трет*-бутилу или от бензила к фенилу уменьшает основность. Аналогичные изменения R в C_6H_5CONHR вызывают аналогичные, но менее ясно выраженные изменения основности. Диалкилированные бензамиды несколько более основны, чем моноалкилированные соединения; алифатич. амиды более сильные основания, чем ароматич. амиды. Б. Г.

78044 Д. Исследование ароматического и алифатического замещения атомами галоида. Миллер (Studies on aromatic and aliphatic substitution by halogen atoms. Miller Bernard. Doct. diss., Columbia Univ., 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 11, 2016 (англ.)

Измерены относительные скорости фотохлорирования толуолов $RC_6H_4CH_3$ (указаны R, скорость в условных единицах): *n*-CH_3, 1,6; *n*-C_6H_5, 1,6; *м*-CH_3, 1,3; *м*-C_6H_5, 1,1; H, 1,0; *n*-Cl, 0,72; *м*-Cl, 0,54; *n*-CN, 0,38; *м*-CN, 0,36. Эти данные, за исключением *м*- и *n*-C_6H_5, удовлетворяют ур-нию Хамметта $\lg k/k_0=0{,}76\,\sigma+0{,}03$ (вероятная ошибка 0,04). Аналогичные результаты получены при р-ции с SO_2Cl_2 в присутствии перекиси бензоила. Обмен брома в арилбромидах на хлор является радикальной фотокаталитич. р-цией. Относительные скорости р-ции равны: C_6H_5Br, 1,0; *n*-BrC_6H_4Cl, 0,9; *м*-BrC_6H_4COOH, 0,26; *о*-Br C_6H_4COOH, 0,21 и *n*-Br $C_6H_4SO_2Cl$, 0,17. Фенилсульфонилхлорид в присутствии каталитич. кол-в хлора дает колич. выход арилхлоридов. Радиоактивный бром медленно обменивается при ~20° с C_6H_5Br при освещении, но не обменивается в темноте. Г. Б.

78045 Д. Влияние заместителей на нуклеофильные реакции ароматического ядра. Кальберер (Über den Einfluss von Substituenten auf nucleophile Reaktionen am aromatischen Kern. Kalberer Franz. Diss. naturw., Freiburg, 1954), Schweiz. Buch, 1955, B55, № 1, 43 (нем.)

78046 Д. О неклассическом протекании реакций замещения и элиминирования при дезаминировании циклодецилэмина. Урех (Über den nichtklassischen Verlauf der Substitution und Elimination bei der Desaminierung von Cyclodecylamin. Urech Hansjakob. Diss., naturw. ETH, 1955), Schweiz. Buch, 1955, B 55, № 6, 274 (нем.)

78047 Д. Стереохимия реакции галоидных алкилов с нитритом серебра, восстановление оптически активных 2-нитрооктана и α-фенилнитроэтана и термическое разложение оптически активного α-фенилэтилнитрита. Фишбейн (The stereochemistry of the reaction of alkyl halides with silver nitrite and reductions of optically active 2-nitrooctane and α-phenyl nitroethane and the thermal decomposition of optically active α-phenylethyl nitrite. Fishbein Leon. Doct. diss. Purdue Univ., 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 12, 2410—2411 (англ.)

Взаимодействие оптически активного 2-бромоктана (I) с $AgNO_2$ приводит к образованию 2-нитрооктана (II) и 2-октилнитрита (III), сопровождается обращением конфигурации и протекает по механизму S_N2. Однако при взаимодействии оптически активного α-фенилэтилхлорида с $AgNO_2$ α-фенилэтилнитрит получается с сохранением конфигурации (IV), а этан (V) с обращением конфигурации. Образование IV и V сопровождается значительной рацемизацией. По мнению автора, IV частично получается по S_N 2-механизму и частично с промежуточным образованием карбониевого иона, который быстро реагирует с ионом NO_2^- на кристаллич. поверхности $AgNO_2$, причем ион NO_2^- вступает с той же самой стороны молекулы, с которой уходит ион Cl. Образование V протекает преимущественно по S_N 2-механизму. II и V для установления конфигурации были восстановлены в соответствующие амины. При восстановлении II $LiAlH_4$ амин оказался полностью рацемизованным. Значительная рацемизация происходила при восстановлении II H_2 в абс. C_2H_5OH над PtO_2. Однако восстановление II порошком Fe в лед. CH_3COOH или каталитически над PtO_2 в лед. CH_3COOH протекает с сохранением конфигурации. При термич. разложении (—)= IV (100°, 24 часа) получается α-фенилэтиловый спирт с 67%-ным сохранением конфигурации, отсюда автором сделан вывод о том, что разложение IV протекает по механизму, предложенному Райсом и Стиси, и что перегруппировка $C_6H_5CH(CH_3)\dot{O} \rightleftarrows C_6H_5\dot{C}(CH_3)OH$ при 100° в жидкой фазе не происходит. Р. К.

78048 Д. Стереохимия аллильной перегруппировки. Изучение аллильной перегруппировки 5-метилциклогексен-2-ильной системы. Силверсмит (Stereochemistry of the allylic rearrangement. A study of the allylic rearrangement in the 5-methyl-2-cyclohexenyl system. Silversmith Ernest Frank. Doct. diss., Univ. Wisconsin, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 12, 2417 (англ.)

Показано, что р-ция оптически активных кислых 5-метилциклогексен-2-илфталатов в CH_3CN или водн. ацетоне и 5-метилциклогексен-2-илхлоридов в CH_3COOH или спирте протекает как по внутримолекулярному ($S_N i'$), так и по мономолекулярному ($S_N 1'$) механизмам через промежуточное образование ионных пар. Сольволиз *цис*-и *транс*-5-метилциклогексен-2-ил-*n*-нитробензоатов в водн. ацетоне протекает по механизму $S_N 1'$. Р-ция изомерных 5-метил-2-циклогексенолов с $SOCl_2$ протекает по механизму $S_N i'$. М. В.

78049 Д. Исследование 1,3-перегруппировок. Шрайн (A study of 1,3-shifts. Shryne Thomas Michael. Doct. diss., Univ. Washington, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 10, 1729—1730 (англ.)

Действием NaH на спирты с последующей обработкой $COCl_2$ в пентане при —60° получены замещ. α-фенетиловые эфиры хлоругольной к-ты (I) (заместители *n*-CH_3, *n*-Cl, *n*-F, *м*-Br) и определены скорости их перегруппировки в диоксане при 70° и толуоле при 80°. Из констант скорости *k* вычислены энтропия и энтальпия ($\Delta H_{акт}$) активации. Найдена линейная зависимость lg *k* от $\Delta H_{акт}$ за исключением незамещ. эфира; значение ρ для диоксана —3,86°, для толуола —3,56. Продукт перегруппировки оптически активного I имеет высокую оптич. активность с сохранением конфигурации. В указанных выше условиях бензиловый эфир хлоругольной к-ты перегруппировывается медленнее, а неопентиловый эфир не изменяется. Применяя C^{13}, автор установил межмолекулярный характер миграции алкильных групп при пере-

группировке метилбензоата, α-метокси-*п*-метилстирола и *п*-метилформанилиминометилового эфира. Г. Б.

78050 Д. Часть 1. Синтез и реакционная способность бициклических соединений с заместителем у головы моста. Часть II. Изучение обратимости перегруппировки типа бензилового эфира. С п р е к е р (Part I. The synthesis and reactivity of bridgehead-substituted bicyclic compounds. Part II. A study of the reversibility of the benzilic ester rearrangement. S p r e c h e r M i l o n. Doct. diss., Columbia Univ., 1953), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 11, 2021—2022 (англ.)

Показано, что сольволиз 1-бром-3,3-диметилбицикло-[2, 2, 2]-октана (I) в C_2H_5OH, содержащем C_2H_5ONa, приводящий к образованию 1-окси-3,3-диметилбицикло-[2,2, 2]-октана (II), является р-цией 1-го порядка (k_1-9,9·10^{-4}сек$^{-1}$), а не 2-го, как предполагалось ранее. При сольволизе I в водн. диоксане также получен II; энергия активации 29 *ккал*. Обсуждаются причины резкого различия в скоростях сольволиза I, 1-бромбицикло-[2, 2, 1]-гептана и ациклич. третичных бромидов. При декарбонилировании апокамфаналя-1 под действием перекисей выделен апокамфан, из чего следует, что существование свободнорадикального центра у головы моста в бициклич. системах не является энергетически запрещенным. С целью изучения возможной обратимости перегруппировки типа бензилового эфира синтезирован и разделен на оптич. антиподы метиловый эфир *п*-метилбензиловой к-ты (III). При обработке (+)- III алкоголятом в различных условиях не наблюдалось заметного снижения вращения, следовательно, если даже р-ция перегруппировки обратима, то скорость обратной р-ции очень мала. Р. К.

78051 Д. I. Восстановление ароматических углеводородов литием в среде низкомолекулярных аминов. II. Электронные влияния трифенилгерманильной группы. С о в (I. Reduction of aromatic hydrocarbons by lithium in low molecular weight amines. II. The electrical effects of the triphenylgermanyl group. S a u v e D a l e M a r v i n. Doct. diss., Purdue Univ., 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 10, 1729 (англ.)

Часть I. Li в CH_3NH_2, $C_2H_5NH_2$ или *н*-$C_3H_7NH_2$ восстанавливает нафталин и тетралин в $\Delta^{9,10}$-и $\Delta^{1,9}$- окталин (50 : 1; выход 50—70%), бензол в циклогексен и циклогексан, дифенил в 1-циклогексил-циклогексен и бициклогексил, этилбензол в этилциклогексан и этилциклогексен (при —78° образуется только последний); мезитилен в 1, 3, 5-триметилциклогексен; циклогексен в циклогексан, 1-этилциклогексен в этилциклогексан.

Часть II. Получены *м*-и *п*-трифенилгерманилбензойные к-ты (I и II) и трифенилдиметиламинофенилгерман (III). Изучена р-ция I и II с CH_2N_2 и III с CH_3J и вычислены константы Хамметта σ для трифенилгерманильной группы; показано, что эта группа как в мета-, так и в пара-положении является электронодонорной. М. В.

78052 Д. Реакции пространственно экранированных α, β-замещенных янтарных кислот. Л и т л (Reactives of hindered α,β-substituted succinic acid derivatioes. L i t t l e R a n d e l Q u i n c y, Jr, Doct. diss., Univ. Michigan, 1954), Dissert Abstrs, 1955, **15**, № 4, 500 (англ.)

78053 Д. Пиролиз сложных эфиров. Л и (The pyrolysis of organic esters. L e e R i c h a r d J u i - F u. Doct. diss., Ohie State Univ., 1954), Dissert. Abstrs, 1955, 15, № 7, 1173 (англ.)

Изучен механизм реакции. М. В.

78054 Д. Стереохимия и механизм гидрирования соединений с кратными связями. С т р е л ь ц о в а С. Г. Автореф. дисс. канд. хим. н., Ин-т орган. химии АН УССР, Киев, 1956

78055 Д. Изучение реакции тетраалкилметилендиаминов с соединениями, содержащими активный водород. Д ж о н с о н (A study of the reaction of tetraalkylmethylenediamines with active hydrogen compounds. J o h n s o n R o g e r A l v i n. Doct. diss., Univ. Florida, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 5, 701 (англ.)

Изучен механизм р-ции Манниха на примере р-ции тетраэтилметилендиамина (I) с соединениями, содержащими активный водород. Для изучения применялся также I, меченный C^{14}. М. В.

78056 Д. Механизм образования изоксазолов из халконов и их производных. Б л е к к е р (The mechanism of isoxazole formation from chalcones and their derivatives. B l e c k e r H a r r y H e r m a n. Doct. diss., Rutgers Univ., 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 12, 2407 (англ.)

На примере р-ции бензаль-*п*-бромацетофенона, *п*-ацетиламинобензальацетофенона, *п*-нитробензальацетофенона, *п*-метоксибензаль-*м*-нитроацетофенона, *п*-метоксибензальацетофенона с NH_2OH изучен механизм образования изоксазолов. Халконы, α-бромхалконы и дибромиды халконов присоединяют NH_2OH в щел. р-ре с образованием продуктов 1,2-присоединения. Ацетиленовые кетоны, 1, 3-дикетоны и эфиры их енольных форм присоединяют NH_2OH в щел. р-ре по 1,4-механизму, а в кислом по 1,2-механизму. М. В.

См. также: Строение органич. соед. 77289—77291, 77300, 77309, 77313, 77383—77386, 77842, 77845, 77851, 77940, 77941, 78175, 78179, 78180, 78206, 78208, 78259, 78273—78276. Реакционная способность 78209. Механизмы и кинетика р-ций 77573, 77576—77584, 77586, 77597—77600, 77603, 77604, 77606—77614, 77644, 77652, 78215, 78125, 78162, 78163, 78175, 78177, 78178, 78180, 78188, 78197, 78345, 78351, 78358, 78359, 79778, 79780

СИНТЕТИЧЕСКАЯ ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

78057. Органическая химия. К о т а к э (有機化學. 小竹無二雄). 化學, Кагаку, Chemistry (Kyoto), 1955, **10**, № 3, 10—15 (япон.)

Обзор по алициклич. соединениям за 1953 г. Библ. 23 назв. Окончание. См. РЖХим, 1956, 35761. И. Ц.

78058. Органическая химия. Методы проведения опытов. К у б о т а (有機化學. 實驗法拾遺. 久保田尙志), 化學, Кагаку, Chemistry (Kyoto), 1955, **10**, № 12, 5—10 (япон.)

Обзор за 1954 г. Библ. 28 назв. И. Ц.

78059. Органическая химия. Новые реакции синтеза олефинов по Виттигу. Н а к а г а в а (有機化學. Wittigの新オレフイン合成反應. 中川正澄), 化學, Кагаку Chemistry (Japan), 1956, **11**, № 1, 12—15 (япон.)

Обзор за 1954 г. Библ. 13 назв.

78060. Успехи в синтезе противотуберкулезных химических препаратов. (항결핵성 화합물의 합성성과 (II). 과학과 기술, Квахак ка кисуль, 1955, № 8, 39—48 (кор.)

Обзор. И. Ц.

78061. Реакция Воля — Циглера. К у б о т а (Wohl-Ziegleal反應. 久保田尙志), 化學, Кагаку, Chemistry (Kyoto), 1955, **10**, № 7, 73—77 (япон.)

Обзор. И. Ц.

78062. Применение радикальных реакций в синтетической органической химии. О д а (Radical Reactionの有機合成化學への應用. 小田良平), 化學, Кагаку Chemistry (Kyoto), 1955, **10**, № 7, 78—83 (япон.)

Обзор. Библ. 8 назв. И. Ц.

78063. Физические свойства 14 углеводородов C_9 — C_{18} по данным американского нефтяного института. К е й м и н, Р о с с и н и (Physical properties of 14 american petroleum institute research hydrocarbons, C_9 to C_{15}. C a m i n D a v i d L., R o s s i n i F r e d e r i c k D.), J. Phys. Chem., 1955, **59**, № 11, 1173—1179 (англ.)

Приведены углеводород, т. кип. при 760 *мм* в °C, $n^{20}D$ и d_4^{20}: *н*-ундекан, 195,890, 1,41725, 0,74024; *н*-три-

декан, 235, 434, 1,42560, 0,75622; *н*-тетрадекан, 253,515, 1,42892, 0,76275; *н*-пентадекан, 270,614, 1,43188, 0,76830; тридецен-1, 232,780, 1,43336, 0,76527; тетрадецен-1, 251,100, 1,43631, 0,77127; пентадецен-1, 268,394, 1,43883, 0,77641; 1-метилнафталин, 244,685, 1,61755, 1,02031; *цис*-декалин, 195,774, 1,48098, 0,89291; *транс*-декалин, 187,273, 1,46932, 0,86971; *цис*-гексагидроиндан, 167,846, 1,47210, 0,88445; *транс*-гексагидроиндан, 161,083, 1,46363, 0,86268 (чистота в-в 99,71—99,98%). Определены d_4^{25}, d_4^{30}, *n* при 20°, 25°, 30° и семи длинах волн, т-ры кипения и давления паров при 40—730 *мм*, вычислены значения уд. дисперсии при 20°, 25° и 30°. Для нафталина, т. кип. 217,955°/760 *мм*, и 2-метилнафталина, т. кип. 241,052/760 *мм*, т-ры кипения и давление паров определены также при 40—770 *мм*. Указаны некоторые другие константы соединений. К. П.

78064. Синтез разветвленных алифатических углеводородов через β-алкенилгалогениды. Петров А. Д., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1955, № 4, 628—648

α, β-Ненасыщ. галоидопроизводные или кетоны в Mg-органич. синтезе дают лучшие выходы, чем соответствующие насыщ. компоненты, и позволяют получить такие сильно разветвленные продукты р-ции, которые с насыщ. соединениями не образуются вовсе. Галоидопроизводные аллильного типа в конденсациях с ненасыщ. кетонами (р-ция Гриньяра) не испытывают аллильной перегруппировки, которая происходит в случае р-ции с насыщ. кетонами. Конденсация аллил- и металлилгалогенидов с предельными третичными галоидопроизводными, имеющими два рядом стоящих четвертичных атома С, идет с малыми выходами, но более высокомолекулярные и асимметричные галоидалкилы этого типа конденсируются с выходами до 40%. Получены: 2,3,4,5,6-пентаметилгептан (**I**), 4,5-диметил-4,5-диэтилоктан (**II**), 2,4,6-триметил-4-*трет*-бутилгептан (**III**), 2,2,3-триметил-3-этилгексан (**IV**) и 2,4,4,5,5,7-гексаметилоктан (**V**). Строение **I — V** доказано по продуктам их окислительного расщепления. Из 108 *г* CH_3COCl и 98 *г* $(CH_3)_2C{=}CHCH_3$ по Кондакову (ЖРФХО, 1894, **26**, 5) получено 72 *г* $(CH_3)_2C{=}{=}C(CH_3)COCH_3$ (**VI**), т. кип. 146—147°, $n^{20}D$ 1,4472, d_4^{20} 0,8678. К 50 *г* Mg в 300 *мл* эфира прибавляют смесь 94 *г* 3-хлор-2-метилбутена-1 и 72 *г* **VI** в 300 *мл* эфира, через 70 час. разлагают льдом с NH_4Cl; выход 2,3,4,5,6-пентаметилгептадиен-1,5-ола-4 (**VII**) 48%, т. кип. 76—77°/7 *мм*, $n^{20}D$ 1,4710, d_4^{20} 0,8833. Кипячение 40 *г* **VII** с 69 *г* $(CH_3CO)_2O$ и 27 *г* CH_3COONa (30 час.) дает 2,3,4,5-6-пентаметилгептатриен-1,3,5 (**VIII**), выход 15,3 *г*, т. кип. 55—56°/7 *мм*, $n^{20}D$ 1,4650, d_4^{20} 0,8118. Гидрированием 15 *г* **VII** в CH_3OH (169°, 120 *ат*) над скелетным Ni получен 2,3,4,5,6-пентаметилгептен-3, т. кип. 60—68°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,4418, d_4^{20} 0,7862. **VIII** гидрирован над Pd/силикагелем (163°, 124 *ат*) в **I**, т. кип. 64—66°/11 *мм*, т. заст. $<-80°$, $n^{20}D$ 1,4392, d_4^{20} 0,7838. К 48 *г* Mg прибавляют эфир. р-р 100 *г* 3,4-диметил-3,4-дихлоргексана и 152 *г* $CH_2{=}CHCH_2Cl$ (**IX**) (р-цию начинают при нагревании, затем ведут при —20°); получают 3,4-диметил-4-аллилгексен-2, выход 38%, т. кип. 178—180°/760 *мм*, $n^{20}D$ 1,4560, d_4^{20} 0,802, и 4,5-диметил-4,5-диэтилоктадиен-1,7 (**X**), выход 10%, т. кип. 210—215°/760 *мм*, $n^{20}D$ 1,4620, d_4^{20} 0,818, при окислении 1%-ным $KMnO_4$ дающий HCOOH и к-ту OCH_2CHCH_2-$[C(CH_3)(C_2H_5)]_2CH_2COOH$. Гидрированием **X** над скелетным Ni при 190° и 200 *ат* получен **II**, т. кип. 216—218°, т. заст. $<-80°$, $n^{20}D$ 1,4440, d_4^{20} 0,798. Взаимодействием 73 *г* Mg, 100,3 *г* пинаколина и 135 *г* изобутенилхлорида (**XI**) получили 142 *г* 2,2,3,5-тетраметилгексен-4-ола-3 (**XII**), т. кип. 46°/4 *мм*, $n^{20}D$ 1,4502, d_4^{20} 0,8514. Гидрохлорированием **XII** получен дихлорид $C_{10}H_{20}Cl_2$, гидрированием — 2,2,3,5-тетраметилгексанол-3 (**XIII**), т-ра кипения 84,6—84,8°/25 *мм*, n^{20} *D* 1,4368. При действии HCl-газа, на **XIII** при 0°, синтезирован хлорид, т. кип. 72,6—73,5°/28 *мм*, $n^{20}D$ 1,4455, d_4^{20} 1,8778. Конденсацией последнего с **XI** получен олефин $C_{14}H_{28}$, т. кип. 92,5°/12 *мм*, $n^{20}D$ 1,4584, d_4^{20} 0,8163, который далее гидрирован в **III**; т. заст. —86°, d_4^{20} 0,7995. Аналогично к 28 *г* Mg в 500 *мл* эфира за 6 час. прибавляют 76,6 *г* **IX** и 124,2 *г* 3-хлор-3,4,4-триметилпентана, нагревали 36 час.; выход 4,5,5-триметил-4-этилгексена-1 (**XIV**) 9%, т. кип. 59°/12 *мм*, $n^{20}D$ 1,4403, d_4^{20} 0,7834. Гидрирование **XIV** над Ni (140°, начальное давл. 130 *ат*) дает **IV**, т. кип. 176,5°/739 *мм*, т. заст. —110°, $n^{20}D$ 1,4386, d_4^{20} 0,7783. HCl-газ пропускают при 0° через 2,4-диметилпентанол-2, получен 2-хлор-2,4-диметилпентан (**XV**), выход 70%, т. кип. 52°/46 *мм*, $n^{20}D$ 1,4180, d_4^{20} 0,8601. К 11 *г* Mg в 500 *мл* эфира за 6 час. прибавляют 2 *мл* C_2H_5Br и 125,9 *г* **XV**, нагревают 32 часа; выход **V** 6%, т. кип. 216°/743 *мм*, т. заст. 2°, $n^{20}D$ 1,4408, d_4^{20} 0,7902. Полосы спектра комб. расс. света: 697, 936, 1210 и 1236 $см^{-1}$, характерны для двух четвертичных атомов С в центре молекулы. А. О.

78065. Взаимодействие хлорпропиленов с формальдегидом. Фарберов М. И., Уставщиков Б. Ф., Ж. общ. химии, 1955, **25**, № 11, 2071—2081

Взаимодействие 3-хлорпропена (**I**) с CH_2O (**II**) (см. Price C., Krishnamurti J., J. Amer. Chem., Soc., 1950, **72**, 5335) в присутствии конц. H_2SO_4 в среде $(CH_2Cl)_2$ дает 4-хлорметилдиоксан-1,3 (**III**), в среде лед. CH_3COOH дает **III** и диацетат 4-хлорбутандиола-1,3 (**IV**). **III** в присутствии конц. H_2SO_4 и CH_3OH гидролизуется в 4-хлорбутандиол-1,3 (**V**), который частично циклизуется в 3-окситетрагидрофуран (**VI**); с $SOCl_2(+ZnCl_2)$ **III** дает 2-хлорметокси-1,4-дихлорбутан (**VII**); каталитич. расщепление **III** парами воды (250—400°) приводит к γ-хлормасляному (**VIII**) и винилуксусному (**IX**) альдегидам. Гидролиз **IV** дает **V** и **VI**. В условиях хлорметилирования (конц. HCl, $ZnCl_2$) **I** и **II** образуют 3,4-дихлорбутанол-1 (**X**), *бис*-3,4-дихлорбутилформаль (**XI**) и *бис*-3,4-дихлорбутиловый эфир (**XII**); в отсутствие $ZnCl_2$ вместо **XII** образуется **III**. Попытки дегидратировать **X** с помощью $KHSO_4$ и $ZnCl_2$ приводят к 3-хлортетрагидрофурану (**XIII**), полученному также из **VI** и $SOCl_2$. **X** хлорируется ($SOCl_2$) с образованием 1,2,4-трихлорбутана (**XIV**); **XIV** дегидрохлорируется NaOH в 2-хлорбутадиен-1,3 (**XV**) и 1,2-дихлорбутен-3 (**XVI**). Авторы предлагают следующий механизм взаимодействия **I** и **II**: **II** + $H^+ \rightarrow C^+H_2OH$; C^+H_2OH + **I** → $CH_2ClC^+HCH_2CH_2OH$ (**XVII**); **XVII**, реагируя с **II**, H_2O или HCl, дает описанные в-ва. **VIII** (из **III**) образуется, возможно, путем изомеризации первоначально образующегося $CH_2ClCHCH_2CH_2O$. 1-хлорпропен (**XVIII**) с **II** в присутствии конц. H_2SO_4 в среде лед. CH_3COOH дает 4-метил-5-хлордиоксан-1,3 (**XIX**) и диацетат 2-хлорбутандиола-1,3 (**XX**), гидролизующийся в 2-хлорбутандиол-1.3 (**XXI**); побочно образуется также ацетат 1-хлорпропанола-2 (**XXII**). В условиях хлорметилирования (HCl, $ZnCl_2$, H_3PO_4) **XVIII** и **II** образуют 2,3-дихлорбутанол-1 (**XXIII**) и его формаль (**XXIV**), гидролизующийся в **XXIII**. Р-ция 2-хлорпропена (**XXV**) с **II** в присутствии H_2SO_4, протекающая с сильным осмолением, приводит к β-хлормасляному альдегиду (**XXVI**), что авторы объясняют енолизацией первоначально образующегося иона $CH_3C^+ClCH_2CH_2OH$ и последующей изомери-

зацией енола. В присутствии конц. HCl (или HCl и $ZnCl_2$) **XXV** и **II** дают 3,3-дихлорбутанол-1 (**XXVII**), его формаль (**XXVIII**), гидролизующийся в **XXVII**, и небольшое кол-во **XXVI**. При обработке **XXVII** р-ром $CaCO_3$ вместо гидролиза происходит дегидрохлорирование с образованием 3-хлоркротилового спирта (**XXIX**). Пропил с **II** и HCl дает 3-хлорбутанол-1 (**XXX**), его формаль (**XXXI**) и 4-метилдиоксан-1,3 (**XXXII**). На основании кинетич. данных, полученных в сопоставимых условиях, авторы оценивают относительную реакционную способность C_3H_6, **XXV**, **I** и **XVIII** отношением 1000 : 143 : 2 : 1,3, что объясняют с помощью электронных представлений. К 300 *г* 95%-ного параформальдегида (**XXXIII**), 150 *мл* конц. H_2SO_4 и 300 *мл* $(CH_2Cl)_2$ добавляют по частям 430 *мл* **I**, через 3 часа (40°) выливают в воду, **III** извлекают $(CH_2Cl)_2$; выход 50,3%, т. кип. 58,5—59°/8 *мм*, $n^{20}D$ 1,4632, d_4^{20} 1,2103. Из смеси 255 *г* **III**, 175 *мл* CH_3OH и 18,3 *г* конц. H_2SO_4 отгоняют через колонку образующийся азеотроп метилаля с CH_3OH, добавляют 35 *г* безводн. CH_3COONa и нагревают до кипения; из фильтрата выделяют **VI**, выход 49,5%, т. кип. 60—60,5°/6 *мм*, $n^{20}D$ 1,4480, d_4^{20} 1,0916, и **V**, выход 10,7 *г*, т. кип. 113,5—114,5°/6 *мм*, $n^{20}D$ 1,4731, d_4^{20} 1,2250. 95 *г* **XXXIII**, 300 *мл* **I**, 100 *мл* конц. H_2SO_4 и 500 *мл* лед. CH_3COOH встряхивают в автоклаве при 80° 3 часа, выливают в 500 *мл* воды (0°), выход **III** 20,6%, выход **IV** 28,1%, т. кип. 107—108°/7 *мм*, $n^{20}D$ 1,4489, d_4^{20} 1,1843. Кипятят 40 *г* **III**, 70 *г* $SOCl_2$ и 5 *г* $ZnCl_2$ 4,5 часа, получают 46,4% **VII**, т. кип. 96,5—97°/8 *мм*, $n^{20}D$ 1,4850, d_4^{20} 1,3263. 40 *г* **III** пропускают над катализатором при 375° (18,6 *мл* на 40 *мл* катализатора в 1 час, 3 объема воды на 1 объем **III**), получают 7,5 *г* **IX**, т. кип. 90—100°, $n^{20}D$ 1,4300, d_4^{20} 0,8427; 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФ), т. пл. 164° (из сп.); из остатка экстрагируют $CHCl_3$ **VIII**, выход 18,5% т. кип. 72—72,5°/57 *мм*, $n^{20}D$ 1,4341, d_4^{20} 1,0864; ДНФ, т. пл. 94° (из сп.). К смеси 300 *мл* **I**, 450 *г* $ZnCl_2$ и 200 *мл* конц. HCl, через которую пропускается HCl (газ), добавляют 150 *г* **XXXIII** (3 часа, 25°), все выливают в воду и извлекают $CHCl_3$, получают 2% **X**, т. кип. 90—92°/6 *мм*, $n^{20}D$ 1,4825, d_4^{20} 1,2855, 3,5-динитробензоат с α-нафтиламином, т. пл. 102° (из сп.) и смесь (выход 58,4%) **XI** и **XII** (3 : 2); **XII**, т. кип. 151—152°/7 *мм*, $n^{20}D$ 1,4904, d_4^{20} 1,2829; **XI**, т. кип. 154—157°/4 *мм*, $n^{20}D$ 1,4888, d_4^{20} 1,2948. Метанолизом 180 *г* смеси **XI** и **XII** получают 67,9 *г* **X** и 40,7 *г* **XII**. 50 *г* **X** и 50 *г* $KHSO_4$ нагревают на масляной бане, выход **XIII** 52,5%, т. кип. 129,1—129,2°/751 *мм*, $n^{20}D$ 1,4530, d_4^{20} 1,1632. Выход **XIII** из 50 *г* **VI** и 42 *мл* $SOCl_2$ 10,1 *г*. 38 *г* **X** добавляют к 50 *г* $SOCl_2$, выход **XIV** 38 *г*, т. кип. 61—62,5°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,4820, d_4^{20} 1,3175. Нагревают 13,5 *г* **XIV** и 11 *г* NaOH (190°), продукты р-ции отгоняют через колонку, выделяют 1,5 *г* **XV**, т. кип. 59—60°, $n^{20}D$ 1,4600, d_4^{20} 0,9590, и 3,1 *г* **XVI**, т. кип. 122—123°, $n^{20}D$ 1,4635, d_4^{20} 1,1583. Нагревают в автоклаве 100 *г* **XXXIII**, 280 *мл* **XVIII**, 100 *мл* конц. H_2SO_4 и 500 *мл* лед. CH_3COOH (90°, 3 часа), выход **XIX**, 25%, т. кип. 79—80°/15 *мм*, $n^{20}D$ 1,4611, d_4^{20} 1,1964, выход **XX** 8,5%, т. кип. 92—94°/7 *мм*, $n^{20}D$ 1,4435, d_4^{20} 1,1724, выход **XXII** 12,1 *г*, т. кип. 42—44°/20 *мм*, $n^{20}D$ 1,4375, d_4^{20} 1,1459. Метанолиз **XX** дает **XXI**, т. кип. 100—102°/8 *мм*, $n^{20}D$ 1,4760, d_4^{20} 1,2406. В смесь 115 *г* **XXXIII**, 400 *г* безводн. $ZnCl_2$ и 450 *г* кристаллич. H_3PO_4 непрерывно пропускают HCl (газ) и добавляют 250 *мл* **XVIII** (4 часа, 40°), получают смесь (т. кип. 70—76°/10 *мм*) **XXIII** и **XIX** (выход **XXIII** 2,3%, **XIX** 11,7%) и **XXIV**, выход 41,5%, т. кип. 145—147°/6 *мм*, $n^{20}D$ 1,4790, d_4^{20} 1,2703. Гидролизом **XXIV** (H_2SO_4, CH_3OH) получают **XXIII**, выход 57,6%, т. кип. 75—76°/100 *мм*, $n^{20}D$ 1,4731, d_4^{20} 1,2697. К 50 *г* **XXXIII** и 30 *мл* конц. H_2SO_4 добавляют 100 *мл* **XXV** (1,5 часа, 10°), выход **XXVI** 10,2%, т. кип. 56—57°/30 *мм*, $n^{20}D$ 1,4351, d_4^{20} 1,0826; ДНФ, т. пл. 77—78° (из сп.). Нагревают 150 *г* **XXXIII**, 300 *мл* **XXV** и 1 *л* конц. HCl (45°, 3 часа), выделяют **XXVI**, выход 12,7%, **XXVII**, выход 2%, т. кип. 73—75°/10,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4650, d_4^{20} 1,2309, и **XXVIII**, выход 53%, т. кип. 123—125°/4—5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4750, d_4^{20} 1,2575, гидролизующийся (H_2SO_4, CH_3OH) в **XXVII** с выходом 68%. Нагревают 25 *г* **XXVII**, 35 *г* осажденного $CaCO_3$ и 100 *мл* воды на масляной бане (130°, 4 часа); выход **XXIX** 27,4%, т. кип. 54—56°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,4620, d_4^{20} 1,1135. Перемешивают в автоклаве 57,6 *г* **XXXIII**, 400 *мл* конц. HCl и 310 *мл* C_3H_6 (25°, 50 мин.), обычным путем выделяют **XXXII**, выход 18,5%, т. кип. 115,3°, $n^{20}D$ 1,4159, d_4^{20} 0,9758, **XXX**, выход 4,3%, т. кип. 69°/17 *мм*, $n^{20}D$ 1,4428, d_4^{20} 1,06415, и **XXXI**, выход 33,3%, т. кип. 131,5°/16,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4499, d_4^{20} 1,08075. При гидролизе **XXXI** количественно дает **XXX**. О. О.

78066. Взаимодействие хлорпропенов с формальдегидом. 1. Взаимодействие 3-хлорпропена с формальдегидом. Ф а р б е р о в М. И., У с т а в щ и к о в Б. Ф. 2. Взаимодействие 1-хлорпропена и 2-хлорпропена с формальдегидом. Ф а р б е р о в М. И., У с т а в щ и к о в Б. Ф., С п е р а н с к а я В. А., Уч. зап. Ярославск. технол. ин-та, 1956, **1**, 61—69, 73—82

См. пред. реферат.

78067. Исследования в области сопряженных систем. LXI. О присоединении галогеналкилов к диеновым углеводородам. П е т р о в А. А., Л э э т с К. В., Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 4, 1113—1121

Исследована р-ция присоединения дивинила (**I**), изопрена (**II**) и диизопропенила (**III**) к первичным, вторичным и третичным галоидалкилам RX (R — алкил, X — галоид). Скорость р-ции возрастает от первичных RX к третичным и в ряду **I** < **II** < **III**. Из **I** и *трет*-RX получены мономерные продукты присоединения $(CH_3)_3CCH_2CH{=}{=}CHCH_2X$ (**IV**), строение которых установлено окислением $KMnO_4$ или озонированием до $ClCH_2COOH$ и $(CH_3)_3CCH_2{=}{=}COOH$ (**V**). При действии спирт. щелочи **IV** дают $(CH_3)_3CCH_2CH{=}CHCH_2OR$ (**VI**). В случае р-ции **I** с первичными и вторичными RX, напр., $(CH_3)_2CHBr$, $(CH_3)_2CHJ$ и C_2H_5Br, получены высококипящие масла и смолы состава $R(C_4H_6)_mX$, где $m = \sim 6–8$. Взаимодействием третичных RX, напр., $(CH_3)_3CCl$, $(CH_3)_3CHBr$, с **II** и **III** получены только полимерные продукты $R(C_nH_{2n-2})_mX$, где $m = 2{,}5–6$. На основании литературных данных по реакционной способности RX высказано предположение о ступенчатом характере присоединения RX к диенам. Приведены кривые скорости р-ции (по изменению давления паров смеси) для различных соотношений компонентов. Смесь 0,33 моля **I**, 0,25—0,9 моля $(CH_3)_3CX$, 0,37 мол. % ZnX_2 + 0,1 *мл* конц. HX и 0,1 *г* гидрохинона перемешивают в вакууме, эфирный слой промывают водой или р-ром $(COOH)_2$ (при р-ции с RJ — р-рами $(COOH)_2$, затем $Na_2S_2O_3$), перегонкой в атмосфере инертного газа выделяют **IV** (приведены время р-ции в сутках, X, выход в %, т. кип. в °C/10 *мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}, R для **VI**, т. кип. в °C/10 *мм*, $n^{20}D$): 17, Cl, 48, 47—47,5, 1,4456, 0,8790, CH_3, 42—43, 1,4242; 6, Br, 42, 62—62,5, 1,4710, 1,1180, C_2H_5, 54,5—55, 1,4260; 8, J, 38, 77—79, 1,5150,

XUM

1,3450, CH_3, 42—42,5, 1,4234, d_4^{20} 0,7970. В результате р-ции **I** с $(CH_3)_3CCl$ получены также $(CH_3)_3CCH_2CH{=}{=}CH(CH_2)_2CH{=}CHCH_2Cl$, т. кип. 68—73°/2,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4643, d_4^{20} 0,8874 (при окислении дает **V**, $ClCH_2COOH$ и янтарную к-ту) и в-во состава $C_{16}H_{27}Cl$, т. кип. 110—122°/2,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4796, d_4^{20} 0,9098. Из 0,32 моля **I**, 0,48 моля $(CH_3)_2(C_2H_5)CCl$ в присутствии 0,6 *г* $ZnCl_2$, 0,1 *г* конц. HCl и 0,1 *г* гидрохинона получено 9,2 *г* $(CH_3)_2(C_2H_5)CCH_2CH{=}CHCH_2Cl$ (**VII**), т. кип. 66—68°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,4557, d_4^{20} 0,8960, и в-во состава $C_{13}H_{23}Cl$, т. кип. 90—95°/2,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4706, d_4^{20} 0,9057. **VII** при озонировании дает 3,3-диметилпентановую к-ту, т. кип. 207—213°/755 *мм*, и $ClCH_2COOH$. Сообщение LX см. РЖХим, 1956, 57925. Е. Ц.

78068. О синтезе хлорметилированных ацетиленовых соединений из α-ацетиленовых эфиров. Маршак, Эпштейн (Sur la synthèse des composés chlorométhyles acétyléniques á partir des éthers α-acétyléniques. Marszak Israël, Epsztein Roland), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 1, 160—162 (франц.)

CH_3COCl (**I**) в присутствии $ZnCl_2$ хлорметилирует $R'C{\equiv}CCH_2OR$ (**II**) (R — алкил), давая $R'C{\equiv}CCH_2Cl$. Расщепление **II** происходит аналогично расщеплению: $C_6H_5CH_2OR$ (R — алкил) $\xrightarrow{I}$ $C_6H_5CH_2Cl$ (**III**). Бензиловые эфиры ацетиленовых спиртов типа пропаргилового спирта (**IV** — спирт, **V** — эфир) с **I** образуют **III** и соответствующий ацетат: $C_6H_5CH_2OCH_2C{\equiv}CH + I \rightarrow III + HC{\equiv}{\equiv}CCH_2OCOCH_3$ (**VI**). Из диацетиловых диэфиров образуются диацетиленовые α-ω-дигалоидопроизводные. Комбинирование р-ции α-ацетиленовых эфиров с **I** с синтезом этих эфиров из ацетиленовых углеводородов (РЖХим, 1955, 42896) позволяет осуществить в две стадии хлорметилирование ацетиленовых углеводородов или, исходя из **IV**, получать хлориды высших гомологов **IV**. К 2 молям **IV** и 4,4 *г-атома* Na в 2 *л* жидкого NH_3 добавляют по каплям 4,4 моля C_3H_7Br; выход 1-пропоксигексина-2 55%, т. кип. 70°/15 *мм*, $n^{17}D$ 1,4340. Из C_4H_9Br получен 1-бутоксигептин-2 (**VII**), выход 65%, т. кип. 101°/15 *мм*, $n^{19}D$ 1,4390. 0,1 моля 1-метоксигептина-2 (из хлорметилового эф. и $н\text{-}C_4H_9C{\equiv}CNa$ в жидком NH_3) и 0,12 моля **I** нагревают 2 часа при 70° с 0,2 *г* $ZnCl_2$, выход 1-хлоргептина-2 (**VIII**) 90%, т. кип. 57—60°/10 *мм*, $n^{21}D$ 1,4575; нагреванием с NaJ и последующей обработкой $N(CH_3)_3$ получают $н\text{-}C_4H_9C{\equiv}CCH_2N(CH_3)_3J$, т. пл. 131°. 0,1 моля **VII**, 10 *г* **I** и 0,2 *г* $ZnCl_2$ нагревают 2 часа при 80°, получают **VIII**, выход 75%. В тех же условиях из 0,1 моля **III**, 10 *г* **I**, 0,2 *г* $ZnCl_2$ получают 1-хлоргексин-2, выход 75%, т. кип. 92°/125 *мм*, $n^{19}D$ 1,4565. 0,05 моля **V**, 5 *г* **I** и 0,3 *г* $ZnCl_2$ дают **VI**, выход 70%, т. кип. 60—62°/60 *мм*, $n^{20}D$ 1,4320, и **III**, выход 70%. 5 *г* диметоксидекадиина (из $NaC{\equiv}C(CH_2)_4C{\equiv}{\equiv}CNa$ и CH_2ClOCH_3 в жидком NH_3), 5 *г* **I** и 0,3 *г* $ZnCl_2$ дают $(CH_2)_4(C{\equiv}CCH_2Cl)_2$, выход 3,9 *г*, т. кип. 103—105°/0,4 *мм*, $n^{23}D$ 1,5130. Последний с NaJ и $N(CH_3)_3$ образует $(CH_2)_4[C{\equiv}CCH_2N(CH_3)_3J]_2$, т. пл. 161°. Б. М.

78069. Синтез разветвленных триацетиленовых углеводородов. Получение 2, 2, 5, 5, 8, 8, 11, 11-октаметилдодекатриина-3, 6, 9. Захарова А. И., Ильина Г. Д., Мурашов Г. М., Ж. общ. химии, 1955, 25, № 10, 1968—1971

Предложен способ получения триацетиленовых углеводородов с β-положением C≡C-связей взаимодействием $RC{\equiv}{\equiv}CMgBr$ с третичными ацетиленовыми дихлоридами типа $R'_2CClC{\equiv}CCClR'_2$ (R и R' — алкилы). Способ показан на примере синтеза 2, 2, 5, 5, 8, 8, 11, 11-октаметилдодекатриина-3, 6, 9 (**I**) из $(CH_3)_3CC{\equiv}CMgBr$ и 2,5-дихлор-2,5-диметилгексина-3 (**II**). Строение **I** доказано озонированием до $(CH_3)_3CCOOH$ и диметилмалоновой к-ты, т. пл. 187°. Окислить **I** при помощи $KMnO_4$ не удалось. Исчерпывающим гидрированием над $PdCl_2/CaCO_3$ **I** превращен в 2, 2, 5, 5, 8, 8, 11, 11-октаметилдодекан (**III**). К C_2H_5MgBr (из 25 *г* Mg, 119 *г* C_2H_5Br и 650 *мл* эф.) прибавляют в течение 7 час. при охлаждении 82 *г* $(CH_3)_3CC{\equiv}CH$ в 100 *мл* эфира, через 36 час. нагревают до окончания р-ции и при 20° прибавляют 2 *г* Cu_2Cl_2, 1 *г* $HgCl_2$ и 90 *г* **II** в 300 *мл* эфира. Через 36 час. нагревают 4 часа и разлагают разб. HCl. Выход **I** 60%, т. кип. 82—104°/14 *мм*, 62—64°/0,064 *мм*, т. пл. 47°, $n^{50}D$ 1,4295, d_4^{50} 0,7715. 2 *г* $PdCl_2/CaCO_3$ в 60 *мл* спирта насыщают H_2, вносят 2 *г* **I**, через 4 часа (присоединилось 986 *мл* H_2) спирт отгоняют, получают **III**, т. пл. 37—38° (из CH_3OH). Приведен спектр комб. расс. **I**. И. Ц.

78070. Хлорангидрид 4'-нитроазобензолкарбоновой-4 кислоты как реагент на спирты. Хеккер (4'-Nitroazobenzol-carbonsäure-(4)-chlorid als Reagens auf Alkohole. Hecker Erich), Chem Ber., 1955, 88, № 11, 1666—1675 (нем.)

Получены эфиры 2'-, 3'- и 4'-нитроазобензолкарбоновых-4 к-т (**I**, **II**, **III**) (НАБК) и азобензолкарбоновой-4 к-ты (**IV**). Установлено, что хлорангидрид **III** является хорошим реагентом на спирты, так как дает кристаллич. эфиры с высокой т-рой плавления. 6,2 *г* 4-нитроанилина (**V**) в 125 *мл* воды смешивают с 16,2 *г* 51%-ной CH_3COOOH, встряхивают 72 часа, оставляют на 48 час., осадок маленькими порциями перегоняют с паром, собирая дистиллат по фракциям. Выход 4-нитронитрозобензола (**VI**) (первая фракция) 33%, т. пл. 113—117°; *n*-динитробензола (**VII**) 1,004 *г*; промежуточная фракция (0.265 *г*) состоит из смеси **VI** и **VII**. 24 *мл* 40%-ной CH_3COOOH и 50 *мл* воды, смешивают при охлаждении с 50 *мл* 1,5 н. NaOH, прибавляют 10 *г* 3-нитроанилина, встряхивают 55 час., осадок перегоняют с паром. Выход 3-нитронитрозобензола 36%, т. пл. 90—92°. К 5 *г* $n\text{-}NO_2C_6H_4COOC_2H_5$ в 50 *мл* $CH_3OCH_2CH_2OH$ (**VIII**) и 10 *мл* CH_3COOH добавляют 4,5 *г* Zn-пыли и 30 мин. пропускают ток CO_2, осадок промывают **VIII**. К фильтрату добавляют 25 *г* $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ в 160 *мл* воды + 40 *мл* спирта, оставляют 30 мин. при 0°, разбавляют водой, осадок перегоняют с паром. Выход $n\text{-}NOC_6H_4COOC_2H_5$ (**IX**) 65—70%, т. пл. 83—84° (из сп.). При окислении 10 *г* $n\text{-}NH_2C_6H_4COOC_2H_5$ 24 *мл* 40%-ной CH_3COOOH в 75 *мл* воды, выход **IX** 35—40%. Равные кол-ва нитронитрозобензола и 4-аминобензойной к-ты нагревают отдельно с 10-кратным кол-вом CH_3COOH до 60°, сливают р-ры, оставляют 3 часа при 60°; выход эфира НАБК 85—90%. 5 *г* **IX**, 4,2 *г* **V**, 15 *г* CCl_3COOH в 100 *мл* CH_3COOH нагревают 4 часа при 100°, выливают в воду, экстрагируют смесью C_6H_6-эфир (1 : 1), упаривают до 250 *мл*, фильтруют через 100 *г* Al_2O_3. Выход этилового эфира **III** 87%, т. пл. 162—163° (из бзл. и смеси сп. с ацетоном). Аналогично получают этиловый эфир **II** (т. пл. 117,5—118° из циклогексана (**X**)) и этиловый эфир **I** (хроматографирован на Al_2O_3, выход 50%, т. пл. 86,5—87° из **X**). Растворяют 5 *г* эфира НАБК в 250 *мл* C_6H_6 или **X**, смешивают с 25 *мл* **VIII** и эквивалентным кол-вом KOH, через 12 час. осадок высушивают 3 часа при 130°. Выход К-соли НАБК 90%. Продолжительным встряхиванием К-солей с 2 н. HCl получены **I**, т. пл. 287—287,5° (из **VIII**), **II**, т. пл. 268° (из **VIII**), **III**, т. пл. 318° (из **VIII**). Смесь 16 *г* **III** (или ее К-соль), 16 *г* Na_2CO_3, 60 *мл* $SOCl_2$ и 60 *мл* толуола кипятят 2 часа, выход хлорангидрида **III** 94%, т. пл. 162—163° (из бзл.). Аналогично получены хлорангидриды к-т **IV**, т. пл. 94,5—95,5°; **I**, т. пл. 129—131°, **II**, т. пл. 110,5—112°. 0,5 *ммоля* спирта и 0,725 *ммоля* хлорангидрида НАБК растворяют в 7 *мл* C_6H_6 при слабом нагревании, при ~20° добавляют 1,5 ммоля пиридина и встряхивают 24 часа, промывают смесью C_6H_6 и эфира (1 : 1), встряхивают с 25 *мл* 1 н. H_2SO_4 + 50 *мл* воды, фильтруют, р-р упаривают до 5 *мл* и фильтруют через 10 *г* Al_2O_3,

ХИМ

вымывая смесью C_6H_6 и **X** (1 : 1). Получены эфиры к-ты **IV** (перечисляются алкил эфирный, т. пл. в °С): C_2H_5, 86—87; *н*-C_4H_9, 69—70; *н*-C_8H_{17}, 60,5—61; *н*-$C_{12}H_{25}$, 66—67. Эфиры **I**: *н*-C_4H_9, 54,5—55,5; *н*-C_8H_{17}, 55—55,5; *н*-$C_{12}H_{25}$, 60,5—62. Эфиры **II**: *н*-C_4H_9, 96; *н*-C_8H_{17}, 56—57; *н*-$C_{12}H_{25}$, 57—58. Эфиры **III**: CH_3, 186—187; *н*-C_3H_7, 144—145; *изо*-C_3H_7, 178—180; *н*-C_4H_9, 131,5—132,5; *н*-C_5H_{11}, 124—125; *н*-C_6H_{13}, 110—111; *н*-C_8H_{17}, 111—112; *н*-$C_{10}H_{21}$, 110—111; *н*-$C_{12}H_{25}$, 110—111; $C_{30}H_{61}$, 110—110,5; $C_{13}H_{23}$, 110—111; $(CH_3)_2CHCH(CH_3)CH_2CH_2$, 160—161; $(CH_3)_2CHCH_2CH(CH_3)CH_2CH_2$, 117—117,5; бензил, 158—159; β-фенилэтил, 164—165; C_5H_9-цикло, 153; циклогексил, 164,5—165; 2-метилциклогексил, 126—127; 3-метилциклогексил, 127—128; 4-метилциклогексил, 178—179,5; 4-метилпентен-3-ил-2, 158—160; C_6H_5, 207—209; *п*-$CH_3C_6H_4$, 168—169; β-нафтил, 209—210,5. Приведены значения ε при λ 331—332 *мμ* для эфиров к-ты **III**. Получены также эфиры **III** и спиртов: холестерина, т. пл. 178,5—179°; сорбита, т. пл. 158—159°; β,δ-диметилсорбита, 80—81°; гераниола, 107—109°; нерола, 90—91,5°. И. М.

78071. Конденсация органических галоидосоединений с карбонильными соединениями в присутствии натрия как промотора. Франк, Фостер (Sodium-promoted condensation of organic halides and carbonyl compounds. Frank Charles E., Foster Walter E.), Industr. and Engng Chem., 1954, **46**, № 5, 1019—1021 (англ.)

Конденсация галоидопроизводных с карбонильными соединениями проведена в присутствии металлич. натрия: $C_6H_5CH_2Cl + 2Na + CH_3COCH_3 \rightarrow C_6H_5CH_2C(CH_3)_2ONa + NaCl$. В 200 *мл* изооктана (**I**) вносят 25,4 *г* 50%-ной дисперсии Na в дибутиловом эфире (размер частиц 5—15 *мμ*) и несколько кристаллов бензофенона. За 20 мин. при 25—30° добавляют 3,2 *г* $C_6H_5CH_2Cl$ (**II**) в 30 *мл* **I** и за 3 часа р-р 0,25 моля **II** и 0,25 моля ацетона (**III**) в 240 *мл* **I**. Р-цию ведут при 5°; смесь разлагают 100 *мл* воды при 10—20° и выделяют толуол (выход 27%) и 2-бензилпропанол-2 (**IV**), выход 42,5%, т. кип. 83—85°/4,5 *мм*, $n^{16}D$ 1,5171. Высококипящий остаток содержит продукты аутоконденсации **III** и немного дибензила (**V**). Выход других спиртов колеблется в зависимости от реагентов между 72% (из **II** и $CH_3COOC_2H_5$ (**VI**)) и 0% (из вторичных и третичных хлоридов). Получены следующие соединения (перечисляются в-во, исходные реагенты (в скобках), выход в %, т. кип. в °С/*мм*, *nD* (т-ра): 1,3-дифенил-2-метилпропанол-2 (**II** и **VI**), 72, 138—139/0,5, 1,5665 (25) и 1,5708 (18); 2,4-диметил-3-бензилпентанол-3 [**II** и (*изо*-$C_3H_7)_2CO$) (**VII**)], 65, 99/1, 1,5125 (25); 2,6-диметил-4-бензилгептанол-4 [**II** и диизобутилкетон (**VIII**)], 53, 103—105/1, 1,4957 (25); 1-фенилбутанол-2 [**II** и C_2H_5CHO (**IX**)], 16, 68—75/1, 1,5233 (16); 2,4-диметил-3-фенилпентанол-3 (C_6H_5Cl и **VII**); 38, 74—76/0,5, 1,5109 (25) и 1,5140 (20); 1-фенилпропанол-1 (C_6H_5Cl и **IX**), 10, 77—78/3, 1,5278 (20); *п*-нитробензоат, т. пл. 55,6°; 6-метилундеканол-6 [$C_5H_{11}Cl$ (**X**) и **VI**], 23, 78—83/1,5—2, 1,4386 (20); 2-метил-4-изобутилнонанол-4 (**X** и **VIII**), 12, 77—78/0,2, 1,4419 (25); 2,4-диметил-3-изопропилпентанол-3 (*изо*-C_3H_7Cl и **VII**), 6, 94—95/30, 1,4479 (20). CH_2O не конденсируется с C_6H_5Cl в присутствии Na. Для снижения выходов продуктов металлирования р-цию ведут при возможно более низкой т-ре (в пределах —25— +50°). Все стадии р-ции проводятся в атмосфере N_2. Н. С.

78072. Деалкоголизация ряда ненасыщенных диэфиров. Кокер, Бьорнсон, Лондерган, Мартен, Джонсон (The dealcoholation of a series of unsaturated diethers. Coker James N., Bjornson August S., Londergan Thomas E., Martens Ted F., Johnson John R.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 21, 5546—5549 (англ.)

При отщеплении спиртов от 1,5-диалкоксигексенов-2 общего вида $ClCH_2CH(OR)CH_2C(CH_3)=CHCH_2OR'$ (**I**) образуются не 1-алкоксигексадиены-2,4, а 5-алкоксигексадиены-1,3 $ClCH_2CH(OR)CH=C(CH_3)CH=CH_2$ (**II**), строение которых установлено по ИК-спектрам; по такой же схеме протекает отщепление CH_3COOH от эфиров **I**, $R' = COCH_3$. Деалкоголизация проводилась в присутствии *п*-толуолсульфокислоты (**III**), $(COOH)_2$ (хуже) и пиролизом при 150—200° над Al_2O_3. 0,05 моля гидрата **III** в 100 *мл* $C_6H_5CH_3$ кипятят 15 мин., отгоняя воду, прибавляют 0,1 моля **I**, $R = C_2H_5$, $R' = CH_3$, и кипятят 1,5 часа. Выход **II**, $R = C_2H_5$ (**IV**), 65%, т. кип. 35—37°/0,1 *мм*, $n^{20}D$ 1,4752. Р-р 0,37 моля **I**, $R = C_6H_5CH_2$, $R' = CH_3$, и 0,002 моля **III** в 50 *мл* $C_6H_5CH_3$ кипятят 4 часа. Выход **II**, $R = C_6H_5CH_2$ (**V**), 45%, т. кип. 86—89°/0,2 *мм*, $n^{20}D$ 1,5301. В р-цию с **III** вводились также другие **I** (перечисляются R, R'): C_2H_5, *н*-C_4H_9; *изо*-C_3H_7, CH_3; *изо*-C_3H_7, *н*-C_5H_{11}; *изо*-C_3H_7, $C_6H_5CH_2$; *изо*-C_3H_7, C_6H_5; C_2H_5, $COCH_3$; *изо*-C_3H_7, $COCH_3$. Получены **IV**, **V** и **II**, $R =$ *изо*-C_3H_7. К. П.

78073. Синтез и полимеризация 6-окси-4-оксиметилгексанальдиэтилацеталя и 5-окси-4-оксиметилпентанальдиэтилацеталя. Марвел, Дрисдейл (Synthesis and polimerisation of 6-hydroxy-4-hidroxymethylhexanal diethyl acetal and 5-hydroxy-4-hydroxymethylpentanal diethyl acetal. Marvel C. S., Drysdale John J.), J. Amer. Chem. Soc., 1953, **75**, № 18, 4601—4602 (англ.)

Синтезирован $HO(CH_2)_nCH(CH_2OH)CH_2CH_2CH(OC_2H_5)_2$ (**I**) ($n = 2$) по схеме: $CH_3COC(R)(CH_2R)CH_2CH_2CHO \rightarrow CH_3COC(R)(CH_2R)CH_2CH_2CH(OC_2H_5)_2$ (**II**) $\rightarrow$ $RCH_2CH(R)CH_2CH_2CH(OC_2H_5)_2$ (**III**) $\rightarrow$ **I** (R везде $= COOC_2H_5$). В-ва **I** ($n = 1$ и 2) полимеризуются в твердые растворимые полимеры. Из продуктов полимеризации выделены производные тетрагидропирана $HO(CH_2)_nCHCH_2CH_2CH(OC_2H_5)OCH_2$ (**IV**). К р-ру C_2H_5ONa (из 1 *г* Na и 1 *л* сп.) прибавляют 0,92 моля $CH_3COCH(R)CH_2R$ и за 1 час (0°) 1 моль акролеина, через 3 часа пропускают сухой HCl, затем разбавляют водой, нейтрализуют $NaHCO_3$, извлекают эфиром 132 *г* **II**, т. кип. 157—158°/1,3 *мм*, $n^{20}D$ 1,4520, d_4^{31} 1,068. Смесь 132 *г* **II** и р-ра C_2H_5ONa (из 3 *г* Na и 1 *л* сп.) нагревают ~3 часа, выделен **III**, выход 50%, т. кип. 157—158°/3,8 *мм*, $n^{20}D$ 1,4370—1,4378, d_4^{31} 1,022. Из 0,19 моля **III** и 10 *г* $LiAlH_4$ по описанному методу (Marvel C. S., Hill H. W., J. Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, 481) получен **I** ($n = 2$), выход 75%, т. кип. 152—153°/1 *мм*, 131°/0,06 *мм*, $n^{20}D$ 1,4610. После полимеризации **I** ($n = 1$) (> 100°/1,5 *мм*) отогнан **IV** ($n = 1$), т. кип. 95—97°/1,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4563. Аналогично выделен **IV** ($n = 2$), т. кип. 97°/1,6 *мм*, $n^{21,5}D$ 1,4602. Я. К.

78074. Перегруппировка алифатических окисей этилена. Хаус (The rearrangement of aliphatic ethylene oxides. House Herbert O.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 19, 5083—5089 (англ.)

Для проверки закономерностей перегруппировок, происходящих при действии $MgBr_2$ или RMgBr на 1,2-диарилзамещ. производные окиси этилена (РЖХим, 1956, 74881), изучено действие $MgBr_2$ и RMgBr на *цис*-2,3-эпоксибутан (**I**), *транс*-2,3-эпоксибутан (**II**) и 1,2-эпокси-2-метилпропан (**III**). $MgBr_2$ изомеризует **I** и **II** в бутанон-2 (**IV**). Аналогично *трео*-3-бромбутанол-2 (**V**) и *эритро*-3-бромбутанол-2 (**VI**) при действии C_2H_5MgBr (через броммагниевые соли) изомеризуются в **IV**. Перегруппировка броммагниевых солей бромалкоголей — производных 1,2-дизамещ. окисей этилена происходит быстрее, чем установление равновесия соответствующих алкоголей с окисями. Это показано путем исследования изомеризации 2-бромпентанола-3 (**VII**) и 3-бромпентанола-2 (**VIII**). Броммагниевая соль **VII** превращается в пентанон-3 (**IX**), содержащий 5% пентанона-2 (**X**), а соль **VIII** — в **X**, содержащий

XUM

20% **IX**. 1-бром-2-метилпропанол-2 (**XI**) (его броммагниевая соль) через промежуточное образование 1,2-эпокси-2-метилпропана превращается в $(CH_3)_2CHCHO$ (**XII**). **I** при действии эфирата BF_3 изомеризуется только в **IV**, **II** дает смесь **IV** и **XII**. Изомеризация **I** и **II** в последнем случае протекает с более низкими выходами, чем при действии $MgBr_2$. Строение **XI** (Suter, Zook, J. Amer. Chem. Soc., 1944, **66**, 738), т. кип. 61—62°/31 *мм*; фенилуретан **XI**, т. пл. 75,5—76,5° (из пентана), доказано устойчивостью к CrO_3 (*изо*-C_4H_9OH окисляется) и сравнением ИК-спектров **XI** и 1-хлор-2-метилпропанола-2 (**XIII**). **XI** при действии р-ра KOH (Wilson, Lucas, J. Amer. Chem. Soc., 1936, **58**, 2396) превращается в **III**, выход 58%, т. кип. 51°/758 *мм*, $n^{21,8}D$ 1,3713. **III** аналогично получают из **XIII**, выход 72%. К 0,2 моля 2-бромпентанона-3 (т. кип. 51—52°/12 *мм*, $n^{24,5}D$ 1,4547) в 75 *мл* CH_3OH прибавляют 0,053 моля $NaBH_4$ в 40 *мл* воды при <20°, нейтрализуют разб. H_2SO_4, разбавляют водой (400 *мл*), извлекают эфиром, фракционируют, выделяют **VII** (смесь стереоизомеров), выход 51%, т. кип. 74°/23 *мм*, $n^{21,5}D$ 1,4732. Аналогично 3-бромпентанон-2 восстанавливают $NaBH_4$, выход **VIII** (неочищ.) 36%, т. кип. 58,5—61,5° /12 *мм*, $n^{21,6}D$ 1,4718—1,4733. К 0,0051 моля бромгидрина в 15 *мл* C_6H_6 прибавляют 5 *мл* (0,0051 моля) р-ра C_2H_5MgBr (**XIV**) в C_6H_6 + эфир (1 : 1), смесь кипятят, обрабатывают 1,2 *г* 2,4-динитрофенилгидразина (**XV**) в р-ре 6 *мл* конц. HCl (к-ты) + ~60 *мл* спирта. 0,0051 моля эпоксисоединения в 15 *мл* эфира обрабатывают 1 *мл* эфирата BF_3 и после окончания р-ции 1,2 *г* **XV**. К 0,0031 моля эпоксисоединения прибавляют р-р $MgBr_2$-эфирата в C_6H_6 (из 0,0092 моля Br_2), кипятят, обрабатывают 0,7 *г* **XV**. Перечисляются бромгидрин, условия р-ции, время р-ции в мин., выход 2,4-динитрофенилгидразона (ДНФ) **XII** в %, выход ДНФ **IV** в %: **XI**, **XIV**, кипящий C_6H_6, 40, 25,5, —; **VI**, **XIV**, кипящий C_6H_6, 45,—64,6; **V**, **XIV**, кипящий толуол, 45, —, 52,3. Перегруппировки **XI**, **VI**, **V** протекают с худшими выходами при действии $AgNO_3$ или $MgBr_2$. **III**, BF_3·эфират, ~20°, в эфире, 6, 73,3, —; **III**, $MgBr_2$, C_6H_6 + эфир, 1 : 1 (по объему), ~ 20°, 180, 77,3, —; **I**, $MgBr_2$, кипящий C_6H_6, 30, —, 74,7; **II**, $MgBr_2$, C_6H_6 + эфир, 1 : 1 (по объему), ~20°, 240, —, 64. 0,0153 моля **VII** обрабатывают 15 *мл* (0,0153 моля) **XIV** в C_6H_6 + эфир (1 : 1), кипятят 30 мин., выливают в р-р NH_4Cl и экстрагируют эфиром, остаток фракционируют, аликвотную часть фракций обрабатывают **XV**, выход ДНФ **IX** 45,3%. ИК-спектром доказано присутствие 5% **X**. 0,0153 моля **VIII** обрабатывают **XIV**, общий выход смеси **IX** и **X** 24,4%. ИК-спектр показывает присутствие 20% **IX**. Е. К.

78075. **О реакции несимметричных органических α-окисей с ацетоном в присутствии фтористого бора.** Пономарев Ф. Г., Докл. АН СССР, 1956, **108**, № 4, 648—650

Реакцией α-окисей CH_2CHRO (**I**) с ацетоном в присутствии $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ (**II**) получены циклич. кетали ф-лы $(CH_3)_2COCH_2CHRO$ (**III**). Реакционная способность **I** возрастает с увеличением мол. веса **I**, что возможно связано с уменьшением их склонности к полимеризации. В 5-кратное кол-во ацетона вносили **II** (0,5% от суммы реагентов), затем порциями добавляли **I** при 30°, через 24 часа смесь промывали конц. р-ром K_2CO_3, при разгонке получены **III** (приведены R, выход в %, т. кип. в °C/10 *мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}): $C_2H_5OCH_2$, 44, 49—50, 1,4164, 0,9606; *изо*-$C_3H_7OCH_2$, 47, 56—57, 1,4168, 0,9441; *н*-$C_4H_9OCH_2$, 49, 72—73, 1,4380, 0,9797; *изо*-$C_5H_{11}OCH_2$, 63,3, 81—82, 1,4260, 0,9305; $C_6H_5CH_2OCH_2$, —, 59—60, 1,5340, 1,1270. К охлажд. до —5° смеси ацетона и **II** прибавляли **I** (—5°), смесь оставляли 2 часа при 0°, затем 24 часа при ~20°, получены **III** (приведены R, выход в %, т. кип. в °C/10 *мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}): $HOCH_2$, 30, 70—71, 1,4338, 1,0755; C_6H_5, 47, 95—96, 1,5273, 1,1101; $CH_2{=}CH$, 26, 121—123/760 *мм*, 1,4189, 0,9200. Строение **III** доказано гидролизом 5%-ной H_2SO_4 до ацетона и соответствующего моноэфира глицерина. И. Ц.

78076. **Третичные трехатомные спирты ацетиленового ряда и их превращения. IX. Дегидратация 2-метил-5-(1-оксициклогексил)-гексин-3-диола-2,5 и 2,4-ди-(1-оксициклогексил)-бутин-3-ола-2.** Никитин В. И., Хаматов А. Х., Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 2, 416—423

Дегидратацией 2-метил-5-(1-оксициклогексил)-гексин-3-диола-2,5 (**I**) с помощью 20%-ной H_2SO_4, $KHSO_4$ или *n*-толуолсульфокислоты (ТСК) получены 2-метил-5-(1-оксициклогексил)-гексен-1-ин-3-ол-5 (**II**) и 2-метил-5-(1-оксициклогексил)-гексадиен-1,5-ин-3 (**III**). Гидрирование **II** и **III** дало 2-метил-5-(1-оксициклогексил)-гексен-2-ол-5 (**IV**) и соответственно 2-метил-5-(1-оксициклогексил)-гексан (**V**); исчерпывающее гидрирование **II** и **IV** приводит к 2-метил-5-(1-оксициклогексил)-гексанолу-5 (**VI**). При нагревании с 25-ной H_2SO_4 **VI** не изменяется, но дегидратируется $KHSO_4$ с образованием, вероятно, 2-метил-5-(циклогексенил-1)-гексена-4 (**VII**). Дегидратация 2,4-ди-(1-оксициклогексил)-бутин-3-ола-2 (**VIII**) с помощью ТСК дает преимущественно 2-(1-оксициклогексил)-4-(циклогексенил-1)-бутен-1-ин-3 (**IX**), гидрирующийся в 2-(1-оксициклогексил)-4-циклогексилбутан (**X**) и 2-(1-оксициклогексил)-4-(циклогексенил-1)-бутин-3-ол-2 (**XI**) (<1%), гидрирующийся в 2-(1-оксициклогексил)-4-циклогексилбутанол-2 (**XII**). Разб. H_2SO_4 и $KHSO_4$ осмоляют **VIII**. Строение **II**, **III** **IV** и **IX** доказано окислением их $KMnO_4$. 20,5 *г* **I** (т. кип. 151—155°/3 *мм*, т. пл. 87—88°) (см. РЖХим, 1954, 46266) и 150 *мл* 20%-ной H_2SO_4 нагревают (~100°) 2 часа, **II** и **III** извлекают эфиром; **III**, выход 8,8 *г*, т. кип. 100—103°/3 *мм*, т. пл. 47—48 (из петр. эф.); **II**, выход 2 *г*, т. кип. 120—125°/3 *мм*, т. пл. 74—75° (из бзл.). 18,7 *г* **I**, 6 *г* $KHSO_4$ и 0,1 *г* пирогаллола нагревают при 140—145°/4 *мм*; из отгона получают 4,7 *г* **III** и 1,9 *г* **II**. Аналогично из 25 *г* **I** и 5 *мг* ТСК (165—170°/7—8 *мм*) получают 6,2 *г* **III** и 6,5 *г* **II**. Гидрируют 10 *г* **III** в 60 *мл* абс. CH_3OH над Pt (из PtO_2) при 22°, выход **V** 8,5 *г*, т. кип. 100—102°/3 *мм*, $n^{20}D$ 1,4784, d_4^{20} 0,9150. Гидрируют 11 *г* **II** в 75 *мл* абс. CH_3OH над $Pd/CaCO_3$ при 22°; выход **IV** 9,4 *г*, т. кип. 120—122°/3 *мм*, $n^{20}D$ 1,4908, d_4^{20} 0,9853. Гидрированием 9,5 *г* **IV** в 30 *мл* лед. CH_3COOH над Pt (из PtO_2) получают 8,2 *г* **VI**, т. кип. 115—117°/2,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4820, d_4^{20} 0,9707. 8 *г* **VI** и 1,7 *г* $KHSO_4$ нагревают до 140°/12 *мм*; из отгона выделяют 4,2 *г* **VII**, т. кип. 112—114°/12 *мм*, $n^{20}D$ 1,4985, d_4^{20} 0,8812. 20 *г* **VIII** (т. пл. 107—109°) (см. ссылку выше) и 5 *мг* ТСК нагревают до 170—180°/3—4 *мм*, отгоняя продукты р-ции; из фракции с т. кип. 148—150°/2 *мм* выделяют 0,3 *г* **XI**, т. пл. 114—115° (из бзл.), и 8,2 *г* **IX**, т. кип. 134—135°/1 *мм*, $n^{20}D$ 1,5555, d_4^{20} 1,023. Гидрируют 11,3 *г* **IX** в 75 *мл* абс. CH_3OH над Pt (из PtO_2) при 20°, получают **X**, выход 8,7 *г*, т. кип. 148—149°/3 *мм*, $n^{20}D$ 1,5030, d_4^{20} 0,9661. Аналогично из 1,7 *г* **XI** в 25 *мл* абс. CH_3OH получают **XII**, т. пл. 106—107 (из бзл.). Сообщение VIII см. РЖХим, 1956, 50650. О. О.

78077. **Хлорирование кетена.** Порай-Кошиц Б. А., Эфрос Л. С., Марьяновская К. Ю., Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 2, 426—431

Взаимодействие кетена (**I**) и Cl_2 в газовой фазе и в р-рителях при любых соотношениях реагентов вопреки литературным данным (Губен, Методы органич. химии, 1930, т. III, вып. 2, 215) приводит к получению смесей $ClCH_2COCl$ (**II**) и $Cl_2CHCOCl$ (**III**) наряду с небольшим кол-вом CH_3COCl (**IV**). CCl_3COCl (**V**) при этом не образуется. Р-ция протекает, вероятно, по радикальному механизму,

ХИМ

что подтверждается трудностью хлорирования **II**. Лишь в случае применения пиридина в качестве катализатора хлорированием **II** удалось синтезировать **III** и **V**. **I**, полученный пиролизом ацетона, смешивали с сухим Cl_2 при охлаждении. Разгонкой выделена фракция 103—105°, содержащая смесь **II** и **III**, которые разделяли в виде метиловых эфиров. Кол-во **III** в смеси зависит от мол. соотношения **I** : Cl_2 и колеблется от 15—18% (1 : 1) до 38—50% (1 : 2). Хлорирование **I** в инертных р-рителях (нитробензол, **II**) проводили в интервале т-р —18 — +105°. Образование **III** подтверждено щел. гидролизом до $(COOH)_2$; **V** определяли по разложению на $CHCl_3$ и CO_2. Сокращение времени контакта **I** и Cl_2, снижение т-ры и уменьшение кол-ва Cl_2 до 0,5 моля на 1 моль **I** уменьшает содержание **III** в смеси, но не < 12—15%. Т-ра и каталитич. добавки на выход и соотношение **II** : **III** заметно не влияют. Р-ция **I** и Cl_2 в кипящем **II** рекомендована как препаративный метод получения смеси **II** и **III**. Через 200 *г* смеси **II** и **III** (42,5% **III**) пропускали ток Cl_2 (220 *г/час*) и **I** (65 *г/час*) в течение 14,5 часа при —50°, получили 267 *г* **IV** и 2,2 *кг* смеси **II** и **III** (45,7% **III**), которую действием 625 *г* CH_3OH превратили в $ClCH_2COOCH_3$, выход 1050 *г*, т. кип. 128—130°, и $Cl_2CHCOOCH_3$, выход 900 *г*, т. кип. 140—142°. В смесь 38,9 *г* **II** и 1,1 *г* пиридина пропускали Cl_2 со скоростью 90 *мл/мин.* (75—80°, 3,5 часа). Продукт р-ции (48,9 *г*, т. кип. 106—112°) содержит 31% **II**, 5,2% **III** и 65,4% **V**. О. Н.

78078. Исследование ε-кетолов. Колонж, Декот (Recherches sur les ε-cétols. Colonge Jean, Descotes Gérard), C. r. Acad. sci., 1955, **241**, № 24, 1788—1789 (франц.)

Конденсацией 1-хлорбутен-2-ола-4 и 1-хлорбутин-2-ола-4 с Na-ацетоуксусным эфиром получены неперегоняющиеся эфиры $HOCH_2CH{=}CHCH_2CH(COCH_3)COOC_2H_5$ и $HOCH_2C{\equiv}CCH_2CH(COCH_3)COOC_2H_5$, которые были омылены р-ром Na_2CO_3 соответственно в гептен-2-ол-1-он-6 (**I**), (выход 45%, т. кип. 130—132°/15 *мм*, d_4^{20} 1,00; семикарбазон (СК), т. пл. 154°) и гептин- 2-ол-1-он-6 (**II**) (выход 37%, т. кип. 125°/5 *мм*, d_4^{18} 1,043; СК, т. пл. 163°). Каталитич. гидрирование **I** и **II** одинаково приводит к смеси гептанол-1-она-6 (т. кип. 133—134°/17 *мм*, d_4^{20} 0,965; СК, т. пл. 137°) и гептандиола-1,6 (т. кип. 120—121°/4 *мм*; дифенилуретан, т. пл. 98°). При восстановлении (*изо*-$C_3H_7O)_3Al$ **I** превращается в гептен-2-диол-1,6 (выход 80%, т. кип. 118—120°/3 *мм*, d_4^{20} 0,983), а **II** — в гептен-2-диол-1,6 (60%, т. кип. 124—125°/3 *мм*, d_4^{19} 1,050). При обработке $SOCl_2$ в присутствии пиридина **I** дает 1-хлоргептен-2-он-6 (**III**) (выход 60%, т. кип. 98—100°/15 *мм*, d_4^{15} 1,045); **II** дает 1-хлоргептин-2-он-6 (50%, т. кип. 110—112°/13 *мм*, d_4^{15} 1,090). Попытка зациклизовать **III** действием KOH привела только к двунепредельному кетону, гидрирующемуся в гептанон-2. **I** и **II** реагируют с RMgX, сбразуя гликоли вида $HOCH_2CH{=}CHCH_2CH_2CR(OH)(CH_3)$ и $HOCH_2C{\equiv}CCH_2CH_2CR(OH)(CH_3)$. Г. К.

78079. Взаимодействие октина-1 с низшими предельными одноосновными кислотами. Большухин А. И., Егоров А. Г., Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 4, 1121—1124

CH_3COOH (**I**), C_2H_5COOH (**II**) и C_3H_7COOH (**III**) присоединяются к октину-1 (**IV**) в присутствии соответствующих Hg-солей **I** — **III** и эфирата BF_3 (**V**), давая однозамещ. виниловые эфиры и во всех случаях метилгексилкетон (**VI**). **IV** получен взаимодействием ацетиленида Na с 1-бромгексаном в жидком NH_3 с выходом 81%, т. кип. 124—127°, $n^{20}D$ 1,4150, d_4^{20} 0,7482. К р-ру 2 *г* HgO в 35 *г* **I** и 3,4 *г* $(CH_3CO)_2O$ прибавляют 1,3 *мл* **V** и затем при охлаждении 55 *г* **IV**. Смесь перемешивают 1,5 часа (при ~20°), разбавляют эфиром, промывают водой, р-ром соды, выход 2-ацетоксиоктена-1 (**VII**) 21,2%, т. кип. 61,5—62,5°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,4270, d_0^0 0,9012, d_{20}^{20} 0,8845, d_4^{20} 0,8832, и 28 *г* **VI** в виде семикарбазона, т. пл. 123—124°. Аналогично из **II** и **IV** получен 2-пропионилоксиоктен-1 (**VIII**), выход 2,5%, т. кип. 73—75°/4 *мм*, $n^{20}D$ 1,4290, d_0^0 0,8965, d_{20}^{20} 0,8817, d_4^{20} 0,8809, и 22 *г* **VI**; а из **III** и **IV** — 2-бутироксиоктен-1 (**IX**), выход 41%, т. кип. 100,5—101,5°/5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4318, d_0^0 0,8911, d_{20}^{20} 0,8759, d_4^{20} 0,8744, и 15,3 *г* **VI**. При гидролизе **VII**, **VIII** и **IX** в присутствии уксуснокислого семикарбазида образуется семикарбазон **VI**, что подтверждает их строение. Скорость гидролиза на холоду уменьшается от **VII** к **IX**. К. Б.

78080. О синтезе алкилиден- и арилиденгликолевых эфиров акриловой и метакриловой кислот. Арбузова И. А., Плоткина С. А., Ефремова В. Н., Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 4, 1124—1127

При действии альдегидов на ангидриды акриловой (**I**) и метакриловой (**II**) к-т в присутствии ингибиторов полимеризации образуются алкилиден- и арилиденгликолевые эфиры. К 85 *г* акриловой к-ты, 0,3 *г* 85%-ной H_3PO_4 и 0,1 *г* порошка Cu добавляют 90 *г* $(CH_3CO)_2O$, смесь нагревают на масляной бане, одновременно отгоняя CH_3COOH, выход **I** 68,6%, т. кип. 55—56°/6 *мм*. Аналогично получен **II**, выход 59,1%, т. кип. 76—77°/8 *мм*. К смеси 12,6 *г* **I**, 0,08 *мл* 93%-ной H_2SO_4 и 0,1 *г* $CuCl_2$ прибавляют при охлаждении 6,9 *г* CH_3CHO и оставляют при 20° 24 часа, затем нейтрализуют CH_3COONa, при перегонке в вакууме в присутствии пикриновой к-ты (ингибитор) выделяют этилиденгликольдиакрилат, выход 54,6%, т. кип. 61—62°/4 *мм*. Аналогично получают (приведены выход в %, т. кип. в °C/*мм*): этилиденгликольдиметакрилат, 24,6, 72—74/5; аллилиденгликольдиакрилат, 38,1, 71—72/5; аллилиденгликольдиметакрилат, 29,3, 98—99/6; бензилиденгликольдиакрилат, 41, 72—74/5. Полученные эфиры легко полимеризуются под влиянием света, тепла, перекисей с образованием неплавких стеклообразных трехмерных полимеров. К. Б.

78081. Реакция изопропилмагнийхлорида с винилуксусной и кротоновой кислотами. Блик, Зиннес (The reaction of isopropylmagnesium chloride with vinylacetic and crotonic acids. Blicke F. F., Zinnes Harold), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 20, 5399—5401 (англ.)

При взаимодействии *изо*-C_3H_7MgCl (**I**) с винилуксусной к-той (**II**) и последующем добавлении циклогексанона (**III**) образуется γ-(1-оксициклогексил)-кротоновая к-та (**IV**). Предложен следующий механизм р-ции: $\mathbf{I}+\mathbf{II}\rightarrow CH_2{=}CHCH(MgCl)\,COOMgCl \rightleftarrows CH_2(MgCl)CH{=}CH{-}COOMgCl \xrightarrow{+\mathbf{III}}$ **IV**. Р-ция кротоновой к-ты (**V**) с 2 молями **I** с последующим добавлением воды, **III** или фенилизоцианата (**VI**) приводит к образованию соответственно β-изопропилмасляной к-ты (**VII**), α-(1-оксициклогексил)-β-изопропилмасляной к-ты (**VIII**) и α-(фенилкарбамил)-β-изопропилмасляной к-ты (**IX**). Предполагается, что р-ция протекает по схеме: $\mathbf{V}+\mathbf{I}\rightarrow CH_3CH{=}CHCOOMgCl \xrightarrow{\mathbf{I}} (CH_3)_2CHCH(CH_3)CH{=}C(OMgCl)_2 \rightleftarrows (CH_3)_2CHCH(CH_3){-}CH(MgCl)COOMgCl$ (**X**); далее **X** реагирует с H_2O, **III** и **VI**, давая **VII**, **VIII** и **IX**. 8,6 *г* **II** в 250 *мл* эфира прибавляют к **I** (из 5,4 *г* Mg и 25 *мл* *изо*-C_3H_7Cl в 50 *мл* эф.), кипятят 18 час., вводят 11,8 *г* **III** в 50 *мл* эфира и кипятят 4 часа; после обычной обработки, выход **IV** 22%, т. пл. 127—129° [из (*изо*-$C_3H_7)_2O$]. 43 *г* **V** в 250 *мл* эфира прибавляют к эфирному р-ру **I** (27 *г* Mg и 125 *мл* *изо*-C_3H_7Cl), кипятят 18 час., разлагают разб. H_2SO_4, эфирную вытяжку упаривают до 400 *мл* и извлекают **VII** р-ром $NaHCO_3$, выход 48%, т. кип. 209—211°/740 *мм*,

XUM

77—78°/2*мм*. Хлорангидрид **VII**, т. кип. 161—165°/745 *мм*; амид, т. пл. 137—138° (из петр. эф.), анилид, т. пл. 110—111° (из петр. эф.); N,N-диэтиламид (**XI**), т. кип. 115—116°/11 *мм*. Идентичный образец **XI** получен р-цией *изо*-C_3H_7MgBr с N,N-диэтиламидом кротоновой к-ты. **VII** также получена гидрированием этилового эфира изопентилиденциануксусной к-ты и последующим нагреванием с HBr (к-той). К р-ру **I** (из 10, 7 *г* Mg) прибавляют 17,2 *г* **V** в 400 *мл* эфира, затем 23,5 *г* **III** в 100 *мл* эфира, кипятят 4 часа, разлагают NH_4Cl, подкисляют, осадок обрабатывают несколько раз холодным и горячим петр. эфиром, в остатке получают 8,9 *г* **VIII**, т. пл. 194—196° (разл.; из $CH_3COC_2H_5$); из петр. эфира выделяют охлаждением еще 6,4 *г* **VIII** с т. пл. 131—135°. К р-ру **I** (из 5,4 *г* Mg) прибавляют 8,6 *г* **V** в 300 *мл* C_6H_6, кипятят 18 час., добавляют 14,4 *г* **VI** в 50 *мл* C_6H_6, кипятят 4 часа, разлагают разб. H_2SO_4, из эфирных вытяжек извлекают **IX** 400 *мл* 10%-ного K_2CO_3, выделяют подкислением 15 *мл* конц. H_2SO_4 в 150 *мл* воды, экстрагируют эфиром, выход 9 *г*, т. пл. 134° (разл.; из бзл.). **IX** при нагревании (200°) превращается в анилид **VII**. А. Ф.

78082. **Получение поликарбоновых кислот. Сообщение II. Расщепление α-замещенных тетрагидрофуранов при щелочном плавлении. Рунге, Гютер, Вульф** (Darstellung von polycarbonsäuren II. Mitteilung. Die Aufspaltung des α-substituierten Tetrahydrofuran-Ringes in der Alkalischmelze. Runge Franz, Hueter Richard, Wulf Horst-Dieter), Chem. Ber., 1954, **87**, № 10, 1430—1439 (нем.)

Изучено расщепление тетрагидрофурановых спиртов $O(CH_2)_3CH(CH_2)_nOH$ (**I**) и к-т $O(CH_2)_3CH(CH_2)_nCOOH$ (**II**) при сплавлении их со щелочью, приводящее к образованию ω,ω'-дикарбоновых к-т $HOOC(CH_2)_nCOOH$ (**III**). Основным продуктом р-ции **I** и **II** со смесью KOH и NaOH является **III** с таким же числом атомов С, что и в исходных **I** и **II**. Побочно образуются **III** с более короткими цепями, непредельные монокарбоновые к-ты и непредельные углеводороды. Предполагаемый механизм р-ции: **I** ($n = 3$) (**IV**) → **II** ($n = 2$) → $[HO(CH_2)_2CH{=}CH(CH_2)_2COOH]$ → (**III**, $n=5$). Промежуточное размыкание кольца **IV** с образованием 1,4,7-триоксигептана (**V**) не происходит, так как **V** при сплавлении со щелочами дает не **III**, а лактон 4-оксипимелиновой к-ты, т. кип. 193—196°/0,5 *мм*, т. пл. 81—82° (из бзл.), который не получается при расщеплении **IV**. Аналогично **I** и **II** реагируют со щелочами тетрагидрофуриловые спирты с разветвленной боковой цепью и α-окситетрагидропиран (**VI**). Наличие среди продуктов щел. плавления к-т с меньшим числом С-атомов, чем в исходном в-ве, объясняется сдвигом двойной связи в молекуле промежуточного олефинового соединения к концу цепи и последующим расщеплением новой непредельной к-ты (см. Varrentrapp, Liebigs Ann. Chem., 1840, **35**, 196). 78,5 *г* **I** ($n = 1$) нагревают с 48 *г* NaOH + 45 *г* KOH 6 час. при 220—275° (скорость выделения H_2 200—300 *мл/мин*), смесь растворяют в воде, подкисляют и экстрагируют эфиром; получают **III** ($n = 3$), выход 59%, 4,5 *г* ангидрида **III** ($n = 3$), немного C_2H_5OH и CH_3COOH. 100 *г* **I** ($n = 3$), 48 *г* NaOH и 45 *г* KOH дают **III** ($n = 5$), выход 31%, и циклогексен-1-карбоновую-1 к-ту (**VII**), выход 16%, т. кип. 123—125°/10 *мм*, дибромид, т. пл. 147°; хлорангидрид **VII**, т. кип. 78—80°/14 *мм*; амид т. пл. 126—128°, и **IV** (выделен амид). Кроме **III** ($n = 5$) и **VII** выделены **III** ($n = 3$) выход 10%, CH_3COOH, гептатриен-1, 3,6 (**VIII**), т. кип. 115°, $n^{25}D$ 1,4912, d_4^{25} 0,8079, и его димер $C_{14}H_{20}$, т. кип. 118/10 *мм*, гидрирование которого над Ni при 80° и 150 *ат* дает в-во, т. кип. 112—115°/14 *мм*, $n^{20}D$ 1,4861, d_4^{20} 0,8583. При щел. плавлении $O(CH_2)_3CHCH_2CH(CH_3)CH_2OH$ выделено 34% $HOOC(CH_2)_4CH(CH_3)COOH$ и 29% олефинового углеводорода, а при р-ции $O(CH_2)_3CHCH_2CH(C_2H_5)CH_2OH$ 21% $HOOC(CH_2)_4CH(C_2H_5)COOH$ и 31% олефинового углеводорода. 0,77 моля **VI**, 48 *г* NaOH и 45 *г* KOH (240°) дали 46,2% **III** ($n=3$). В тех же условиях из 0,77 моля **II** ($n = 2$), 48 *г* NaOH и 45 *г* KOH за 2,5 часа получено 55% **III** ($n = 5$), 13% **VII**, 10% **III** ($n = 3$) и CH_3COOH. 0,77 моля **II** ($n = 0$), 48 *г* NaOH и 45 *г* KOH дали (220—270°, 2,5 часа) 17% **III**, ($n = 3$), 4% **III** ($n = 2$), 21,3 *г* C_2H_5COOH и 22,6 *г* CH_3COOH [возврат **II** ($n = 0$) 0,054 моля]. Аналогично **III** ($n = 3$) дает 27% **III** ($n = 6$), 6% **III** ($n = 4$), CH_3COOH и 8% непредельной к-ты. 0,655 моля гептен-3-диола-1,7 (**IX**), 41 *г* NaOH. 38 *г* KOH (220—270°) дали 23% **III** ($n = 3$), 48% **VIII** и CH_3COOH. Щел. плавлением гептандиола-1,7 получено 79% **III** ($n = 5$). **I** ($n = 3$) с HBr (газом) при 150° дает 90,5% 1,7-дибромгептена-3 (**X**), т. кип. 138—140°/24 *мм*, $n^{25}D$ 1,5186. 265 *г* **X** и 275 *г* CH_3COOK в декалине (150°, 20 час.) дали 87,5% диацетата **IX**, т. кип. 154—157°/19 *мм*, $n^{25}D$ 1,4432, омылением которого спирт. KOH (кипячение 5 час.) получено 70,5% **IX**, т. кип. 156°/19 *мм*. К кипящему р-ру 61 *г* NaCN в 80 *мл* воды + 120 *мл* спирта прибавляют 132 *г* **X**, через 12 час. отгоняют спирт, динитрил омыляют кипячением с водно-спирт. р-ром KOH, выход гептен-3-дикарбоновой-1,7 к-ты (**XI**) 74,5%, т. пл. 67—68°. 5 *г* **XI**, 12,2 *г* C_6H_5COOAg, 6,9 *г* J_2 и 60 *мл* C_6H_6 встряхивают 2 часа и кипятят; получают 5,53 *г* 4,5-дибензоилоксигептандикарбоновой-1,7 к-ты. Сообщение I см. РЖХим, 1954, 25180. Г. К.

78083. **Синтез кислых эфиров двухосновных карбоновых кислот действием алкоголята натрия или калия на ангидриды соответствующих кислот. Вейбель, Педерсен** (Synthèse des éthers acides d'acides dicarboxyliques par action de l'alcoolate de sodium ou de potassium sur les anhydrides d'acide correspondants. Veibel Stig, Pedersen Chr.), Acta chem. scand., 1955, **9**, № 10, 1674—1684 (франц.)

Разработан метод получения кислых эфиров двухосновных к-т из их циклич. ангидридов. На примере ангидрида хлормалеиновой к-ты сделано наблюдение, что наличие электрофильного заместителя приводит к селективному образованию одного кислого эфира из двух возможных. К р-ру или суспензии циклич. ангидрида двухосновной к-ты в 50—100 *мл* соответствующего спирта прибавляют р-р 0,1 *г-атома* Na или K в 50—100 *мл* того же спирта, или 100 *мл* 1 н. р-ра NaOH или KOH в том же спирте (35—40 мин., перемешивание), через 15 мин. избыток спирта отгоняют в вакууме (т-ра не выше 150°), соль эфира перекристаллизовывают (напр., из сп. + ацетона). Кислый эфир выделяют, разлагая соль 0,1 моля разб. HCl. Твердые эфиры кристаллизуют из разб. CH_3OH или лигроина. При перегонке в вакууме эфиры диспропорционируются. Монометилсукцинат (без выделения соли) 69%, т. пл. 59—60°; моноизопропилсукцинат, K-соль 75% (высаживается эфиром), эфир 50% (считая на ангидрид), т. пл. 50—51°; монобензилсукцинат, эфир 80%, т. пл. 60—61° (из лигр.); моноциклогексилсукцинат выделить не удалось; монометилмалеат, Na-соль (кристаллизуется с 1 H_2O) 80%, K-соль 92%, эфир не кристаллизуется при —10°; моноэтилмалеат, Na-соль 90%, эфир — масло; моноизопропилмалеат, K-соль 82%, эфир — масло; моноциклогексилмалеат, K-соль 75%, эфир 67%, т. пл. 63—64° (из петр. эф.); монобензилмалеат, K-соль 82%, эфир 83%, т. пл. 54—55° (из петр. эф.); монометилглутарат, K-соль 93%, эфир — масло; моноизопропилглутарат, K-соль (очень гигроскопична), выход плохой, эфир в чистом виде получить не удалось; монобензилглутарат, K-соль 19% (из абс. сп.), сырой эфир, т. пл. ~25°; монометилфталат, Na-соль 85%; моноизопропилфталат, K-соль 90%, эфир 83%, т. пл. 78—80° (из лигр.); монобутилфталат, эфир 73%, т. пл. 75—76° (из сп.); моноциклогексилфталат,

ХИМ

К-соль 97% (разлагается при перекристаллизации), эфир—масло; монометилцитраконат, К-соль 91%, эфир 0,95 *г* из 5 *г* соли, т. пл. 43—45° (из лигр.); каталитич. гидрирование эфира дает $HOOCCH_2CH(CH_3)COOCH_3$, откуда следует, что эфиру отвечает строение $HOOCCH{=}C(CH_3)$-$COOCH_3$; моноэтилцитраконат, К-соль 86%, эфир — масло; монобензилцитраконат, К-соль 70%, эфир 77%, т. пл. 99—102°, монометилхлормалеат, К-соль 97%, эфир 40%, т. пл. 42—44° (эф.+ петр. эф.), на основании данных потенциометрич. титрования (pK_s эфира 3,19, для к-ты pK_{s_1} 7,72, pK_{s_2} 3,86) эфиру приписывается ф-ла $HOOCCH{=}CClCOOCCH_3$; моноэтилхлормалеат, К-соль 92%, эфир — масло; монобензилхлормалеат, К-соль 93%, эфир 84%, т. пл. 69—70° (из лигр.), второй изомер не найден, строение эфира (потенциометрич. титрование) $HOOCCH{=}CClCOOCH_2C_6H_5$; моноизопропилхлормалеат получить не удалось; монометилфенилсукцинат, эфир 83%, т. пл. 65—67°, смесь изомеров, которую разделить не удалось; моноэтилфенилсукцинат, эфир 62%, т. пл. 70—71° (смесь изомеров); монобензилфенилсукцинат, 62%, т. пл. 102—103° (из лигр.). Фракционным подкислением с последующей очисткой отдельных фракций выделены 2 изомера: $HOOCCH(C_6H_5)CH_2COOCH_2C_6H_5$, т. пл. 102—103°, pK_s 5,13 (главный продукт), $HOOCCH_2CH(C_6H_5)COOCH_2$-$C_6H_5$, т. пл. 79—81°, pK_s 5,20. Е. А.

78084. Бутиролактон и его производные. I. Оксидные конденсации — синтез производных бутиролактона. Степанов Ф. Н., Ж. общ. химии, 1955, **25**, № 13, 2480—2485

Доказано, что конденсация α-метилацетоуксусного эфира (**I**) с окисью этилена (**II**) сопровождается отщеплением ацетильной группы и образованием α-метилбутиролактона (**III**) вопреки данным Траубе и Лемана (Ber., 1901, **34**, 197), которые утверждают, что в этих условиях получаются ацилированные лактоны. Аналогично **I** реагирует с **II** его циклич. аналоги — 2-карбэтоксициклопентанон (**IV**) и 2-карбэтоксициклогексанон (**V**). Смесь 14,4 *г* **I**, 4,5 *г* **II** и 5 *г* безводн. CH_3COOK нагревают в запаянной трубке 8 час. при 110°, добавляют 10 *мл* воды, отделяют **III**, выход 70%, т. кип. 201—202°, 94—96°/18 *мм*, n^{26} *D* 1,4311, d_4^{20} 1,0500. Выход **III** из **I** и **II** в спирт. р-ре в присутствии C_2H_5ONa 50%. К 200 *мл* спирт. р-ра C_2H_5ONa (из 6,9 *г* Na) прибавляют 43 *г* **I** и 23 *г* эпихлоргидрина, встряхивают 4 часа (т-ра $<40°$), отгоняют спирт в вакууме, остаток разлагают льдом и H_2SO_4, выход α-метил-δ-окси-γ-валеролактона (или α-метил-γ-окси-δ-валеролактона?) 5 *г*, т. кип. 163—167°/17 *мм*, n^{20} *D* 1,4548, d_4^{20} 1,1209; 3,5-динитробензоат, т. пл. 112° (из сп.). При —2° смешивают 15,6 *г* **IV**, 5 *г* **II** и 25 *мл* спирта с р-ром 2,3 *г* Na в 40 *мл* спирта. Через 14,5 часа (15—20°) р-ритель отгоняют в вакууме, остаток разлагают 10%-ной CH_3COOH и льдом, экстрагируют C_6H_6, получают 7 *г* этилового эфира лактона α-(β-оксиэтил)-адипиновой к-ты (**VI**) (т. кип. 164—166°/15 *мм*, n^{20} *D* 1,4562, d_4^{20} 1,1025), 8 *г* которого омыляются кипячением 30 мин. с 5%-ной H_2SO_4 в 3,4 *г* лактона α-(β-оксиэтил)-адипиновой к-ты (**VII** — к-та), т. пл. 82—83° (из бзл.). Из лактона **VII** и $SOCl_2$ при 100° получен хлорангидрид **VII**, т. пл. 140—141°/0,5 *мм*, n^{20} *D* 1,4808. Дифениламид **VII**, т. пл. 142—143°. Из Ag-соли **VII** и CH_3J в C_6H_6 при 100° получен метиловый эфир **VII**, т. кип. 135—136°/0,2 *мм*, n^{20} *D* 1,4583, d_4^{20} 1,1390. Смесь 31 *г* **IV**, 8,8 *г* **II** и 3 *г* CH_3COOK нагревают в трубке (1 час., 120°), разбавляют водой, выделяют $C_2H_5OCO(CH_2)_4$-$COOC_2H_5$, выход 14%, т. кип. 132—136°/18 *мм*, и **VI**, выход 37%. 25,5 *г* **V** и 14 *г* **II** конденсируют в р-ре 3,4 *г* Na в 60 *мл* CH_3OH аналогично р-ции **I**; фракцию т. кип. 120—135°/0,2 *мм* (10 *г*) омыляют кипячением с 25 *мл* 5%-ной H_2SO_4, получают лактон α-(β-оксиэтил)-пимелиновой к-ты (**VIII**), т. пл. 84—85° (из бзл.). Метилированием **VIII** эфирным р-ром CH_2N_2 получен метиловый эфир **VIII**, т. кип. 145—146°/0,2 *мм*, n^{20} *D* 1,4590, d_4^{20} 1.1114. И. М.

78085. Синтезы с помощью нитрила акриловой кислоты. XXVI. Синтез некоторых β-алкоксипропиоамидов. Терентьев А. П., Кост А. Н., Берлин А. М., Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 3, 719—723

На примере $C_4H_9OCH_2CH_2CN$ (**I**) исследовалось омыление β-алкоксипропионитрилов до $ROCH_2CH_2CONH_2$ (**II**). В кислой среде из **I** преимущественно получается $C_4H_9OCH_2CH_2COOH$ (**III**). Хороший выход **II** [$R = C_4H_9$ (**IIa**)] получен по Радзишевскому (Chem. Ber., 1885, **18**, 355). Строение **IIa** подтверждено встречным синтезом. Аналогично синтезирован ряд других **II**. Гофмановской перегруппировкой **IIa** получен $C_4H_9OCH_2CH_2NH_2$ (**IV**). Действием акрилонитрила (**V**) на бутанол в присутствии 0,5%-ного водн. КОН (1,5 часа, 20° и 2 часа, 80°) получается 83—85% **I**, т. кип. 91—92°/15 *мм*, n^{20} *D* 1,4173, d_4^{20} 0,8895. Аналогично из 59 *г* β-бутоксиэтанола и 26,5 *г* **V** с 25 *мл* 2%-ного водн. КОН (1 час, 70—80°) после подкисления и перегонки получено 66,6% $C_4H_9OCH_2CH_2OCH_2CH_2CN$, т. кип. 111—112°/5 *мм*, n^{20} *D* 1,4315, d_4^{20} 0,9500. Омыление 10 *г* **I** действием 250 *мл* 3%-ного р-ра H_2O_2 и 0,2—0,3%-ного водно-спирт. р-ра NaOH (4 часа, 50—60°) и последующая точная нейтр-ция H_2SO_4 дает 96% **IIa**, т. пл. 59° (из бзн.). При замене спирта на ацетон выход **IIa** падает до 48—60%, без спирта выход 24%. Применение 6%-ного р-ра H_2O_2 дает только **III** и исходный **I**. Аналогично получены другие **II** (приведены R, выход в %, т. пл. в °С (из бзн.)): CH_3, 98, 50; C_2H_5, 97, 51; $C_4H_9OCH_2CH_2$, 90, 20—20,5. Аналогично **I** из **V** и этиленгликоля в присутствии 40%-ного NaOH (3 часа, 20—30° и 1 час., 50—60°) получен $(CH_2OCH_2CH_2CN)_2$ (**VI**), выход 58,5%, т. кип. 183—185°/8 *мм*, n^{22} *D* 1,4468. **VI** обработкой H_2O_2 превращен в $(CH_2OCH_2CH_2CONH_2)_2$, выход 86%, т. пл. 123° (из абс. сп.); $O(CH_2CH_2CN)_2$ в этих условиях дает $O(CH_2CH_2CONH_2)_2$, выход 80%, т. пл. 146° (из абс. сп.). Нагревание (3 часа, 70—80° и 0,5 часа, 100°) 56 *г* **I** со 100 *мл* конц. HCl приводит к образованию **III**, выход 63%, т. кип. 116°/9 *мм*, n^{20} *D* 1,4268, d_4^{20} 0,9933. Действием $SOCl_2$ **III** превращена в хлорангидрид, выход 77%, т. кип. 62—63°/6 *мм*, n^{20} *D* 1,4303, d_4^{20} 1,0240, из которого действием NH_3 получен **IIa**. При гофмановской перегруппировке 10 *г* **IIa** (18,72 *г* NaOH, 150 *мл* воды и 3,4 *мл* брома) выделен **IV**, выход 19%, т. кип. 148—150°/735 *мм*, $n^{20}D$ 1,4186, d_4^{20} 0,8765; пикролонат, т. пл. 170° (разл.; из абс. сп.); стифнат, т. пл. 105° (из абс. сп.). Сообщение XXV см. РЖХим, 1956, 78149. А. К.

78086. Взаимодействие эпихлоргидрина с формамидом. Петренко Л. П., Тр. Воронежск. ун-та, 1956, **42**, № 2, 45—47

Эпихлоргидрин (**I**) реагирует с формамидом (**II**), давая моно-и дизамещ. производные формамида: $CH_3CONHCH_2$-$CHOHCH_2Cl$ (**III**) и $CH_3CON(CH_2CHOHCH_2Cl)_2$ (**IV**). Образованию **III** способствуют щел., а образованию **IV** — кислые катализаторы. При большом избытке **I** или **II** повышается выход полимерных продуктов р-ции. Смесь 2,33 *г* **I** и 1,13 *г* **II** нагревают при 110—120° 3 часа, перегонкой выделяют **III**, выход 48,1%, т. кип. 72—76°/7 *мм*, $n^{20}D$ 0,4455, d_4^{20} 1,1810; **IV**, 23,2%, 107—110°/7 *мм*, $n^{20}D$ 1,4615, d_4^{20}1,2190, и 23,5% полимера. Аналогично из 4,64 *г* **I**, 1,13 *г* **II** и 0,12 *г* NaOH получены 52% **III**, 14,8% **IV** и 30,2% полимера. 1,13 *г* **II**, 2,33 *г* **I** и 3 капли H_2SO_4 дают 14,9% **III**, 40,1% **IV** и 39,9% полимера. И. Ц.

78087. Новый метод получения β-лактамов. Кнунянц И. Л., Гамбарян Н. П., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1955, № 6, 1037—1042

Амиды β-галоидгидрокоричных к-т (**I**) под действием KNH_2 или $NaNH_2$ в жидком NH_3 превращаются в соответствующие β-лактамы (**II**), выходы которых выше при X=Br, чем при X=Cl. При действии на **I** калия в жидком NH_3 получается смесь **II** и амида гидрокоричной к-ты, а в присутствии жидкого NH_3 спиртовой щелочи, $NaNH_2$ в эфире или при нагревании **I** отщепляют HX, превращаясь в замещ. амиды коричных к-т (**III**). Если R содержит сложноэфирную группу, возможен ее аммонолиз с образованием амида. Гидролиз **II** приводит к соответствующим β-аминокислотам (**IV**): $C_6H_5CHXCH_2CONHR$ **I** → $C_6H_5CH=$ $=CHCONHR$ **III**; **I**→$C_6H_5CHCH_2CONR$ **II**→$C_6H_5CH(NHR)$-CH_2COOH **IV**; R=C_6H_5(**а**); C_6H_{11}(**б**); $CH_{11}C_6H_5$ (**в**); $CH_2COOC_2H_5$ (**г**); CH_2CONH_2 (**д**); $C(COOC_2H_5)=C(CH_3)_2$ (**е**); $CH(COOC_2H_5)CH(CH_3)_2$ (**ж**). 20 *г* $C_6H_5CHBrCH_2COOH$ (**V**) кипятят 2 часа с 30 *мл* $SOCl_2$, получают $C_6H_5CHClCH_2COCl$ (**VI**), выход 86%, т. кип. 130—131°/14 *мм*. Из **V** и PCl_5 получен $C_6H_5CHBrCH_2COCl$ (**VII**). К р-ру 1 моля **VI** или **VII** в абс. эфире прибавляют при 0° 2 моля амина в абс. эфире. Получены **I** (приводятся соединение, выход в %, т. пл. в °С, р-ритель): **Iа**, X=Cl, 83, 135—135,5, сп.; **Iа**, X=Br, 85, 125,5—126, этилацетат (ЭА); **Iб**, X=Cl, 79, 116—117, ЭА; **Iв**, X=Cl, 70, 116—116,5, сп.; **Iв**, X=Br, 75, 117—118, ЭА; **Iг**, X=Cl, 73, 53—55, петр. эф.; **Iг**, X=Br, 93, 82—83, ЭА; **Iе**, X=Cl, 83, 115—116, сп.; **Iе**, X=Br, 70, 125,5—126, ЭА; **Iж**, X=Br, 87, 80—81, гептан. Получение **III**.а). В жидкий б).NH_3 вносят **I**,встряхивают, через 12час. испаряют NH_3. К 1 молю спирт. щелочи прибавляют 1 моль **I**, через 5—20 мин. добавляют воду. Перечисляются **III**, т. пл. в °С, р-ритель: **IIIб**, 172—173, водн. сп.; **IIIв**, 103—104, сп.; **IIIд**, 171—172, сп.; **IIIе**, 164,5—165, ЭА; **IIIж**, 116—117, водн. сп.; **III**, R=$C(CO_2CH_3)=C(CH_3)_2$, т. пл. 144—145° (из ЭА). К р-ру 1 моля $NaNH_2$ или KNH_2 в жидком NH_3 добавляют 1 моль **I**, встряхивают, через 12 час. испаряют NH_3. Приводятся **II**, т. пл. в °С, р-ритель: **II б**, 52—53, гептан; **IIд**, 144—145, сп.; **IIе**, 51—52, гептан; **IIж**, т. кип. 167—170°/1 *мм*. **IV а — в** получены кипячением **II а — в** со спирт. щелочью 1 час; **IV ж** — нагреванием **IIж** с 20%-ной HCl при 60—70° 2,5 часа (приводятся **IV**, выход в %, т. пл. в °С, р-ритель): **IVа**, 83, 134—135, ЭА; **IVб**, (хлоргидрат), 79, 187—189, сп.-эф.; **IVв**, 90, 184—185, бикарбонат, хлоргидрат **IVв**, т. пл. 189—190°; **IVж**, 60, 183—185, сп.; **IV**, R=CH_2COOH (из **IIд**, 4 часа, 60—70°, 2 н. HCl), 69, 205—206, вода; **IV**, R=H (хлоргидрат, из **IIе**, 1 час, 90—95°, 20% HCl), 80, 215—217, сп.-эф. А. К.

78088. Алифатические нитрокетоны. Херд, Нилсон (Aliphatic nitro ketones. Hurd Charles D., Nilson May E.), J. Organ. Chem., 1955, **20**, № 7, 927—936 (англ.)

Изучены свойства нитроацетона (**I**), 1-нитробутанона-2 (**II**), 3-нитробутанона-2 (**III**), 2-нитропентанона-3 (**IV**); на основании полученных данных критикуется исследование Хасса и Хеджина по парофазному нитрованию ацетона (РЖХим, 1955, 16268). Нитроспирты получены по видоизмененному методу Штауба (Staub, Helv. chim. acta, 1922, **5**, 889). К смеси нитроалкана (3 моля CH_3NO_2 или 1 моль $C_2H_5NO_2$) и 120 *мл* воды прибавляют (90 мин.) при перемешивании р-р 3 молей альдегида (CH_3CHO, C_2H_5CHO) в 155 *мл* воды (щел. р-ция поддерживается добавлением твердого Na_2CO_3). Смесь перемешивают 2 часа, оставляют стоять 3 часа. Выход в %,т. кип. в °С/*мм*: 1-нитропропанола-2 (**V**), 70, 86—89/8, 1-нитробутанола-2, 67, 98—99/9, 3-нитробутанола-2, 65, 80—87/8, 2-нитропентанола-3,61, 90—96 /8. Нитрокетоны (НК) получались по измененному методу Леви (Levy, Scaife, J. Chem. Soc., 1946, 1103; Canonica, Cardani, Gazz. chim. ital., 1949, **79**, 262). Охлажд. р-р 98 *мл* конц. H_2SO_4 в 46 *мл* воды прибавляют (т-ра 10—20°) к смеси 100 *г* **V**, 150 *г* $Na_2Cr_2O_7$ и 100 *мл* воды, перемешивают 2 часа, прибавляют 300 *мл* воды, выход **I** 66%, т. кип. 81—82°/8 *мм*, т. пл. 47° (из CH_3OH, затем из этилацетата), семикарбазон, т. пл. 164—165° (разл.; из 95%-ного сп.); 2,4-динитро фенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 139—140° (ДНФГ получают кипячением 10 мин. смеси 0,5 *г* НК, 0,4 *г* 2,4-динитрофенилгидразина, 0,5 *мл* конц. HCl (к-ты) и 25 *мл* спирта, кристаллизуют из абс. спирта или смеси 95%-ного спирта и этилацетата); N-нитроизопропилиденанилин, т. пл. 79° (из абс. сп., затем из лигр.). **I** очень легко разлагается, его хранят в эфирном р-ре. **II**, **III**, **IV** получают аналогично **I**. Выход **II** 67%, т. кип. 92—100°/8 *мм*, т. пл. 12—15°, d_{20}^{20} 1,156, $n^{20}D$ 1,4410; ДНФГ **II**, т. пл. 107—109°; N-(1-нитрометилпропилиден)-анилин, т. пл. 47°. Анилы получались нагреванием (**II** — 3 мин., **III** — 1 мин., **IV** — 12 мин.) смеси 0,6 *г* НК, 0,6 *г* анилина, 0,6 *мл* конц. HCl (к-ты), 3 *мл* лед. CH_3COOH. Кристаллизация из C_6H_6 и лигроина. Выход **III** 80%, т. кип. 71—75°/9 *мм*, d_{20}^{20} 1,156, $n^{20}D$ 1,4349; ДНФГ **III**, т. пл. 124—125°, N-(2-нитро-1-метилпропилиден)-анилин, выход 50%, т. пл. 102°. Выход **IV** 74%, т. кип. 108°/28 *мм*, d_{20}^{20} 1,115, $n^{20}D$ 1,4378; ДНФГ **IV**, т. пл. 105—106°; выход N-(нитро-1-этилпропилиден)-анилина 60%, т. пл. 81—82°. Конденсацией **I** с C_6H_5CHO с 5%-ным р-ром NaOH получен 3-нитро-1-бензилиденацетон, т. пл. 82—83°. NaOH не может быть заменен на CH_3ONa, бутиламин или пиперидин. **II**, **III** и **IV** не конденсируются с C_6H_5CHO. Кипячением 0,2 моля НК, 0,21 моля $(CH_2OH)_2$, 0,5 *г* *n*-толуолсульфокислоты и 100 *мл* C_6H_6 (с удалением образуюшейся воды) получают циклич. этиленацетали (ЭА), которые почти не гидролизуются при 100° с 0,1 *M* H_2SO_4. ЭА нитрокетонов (время нагревания в часах, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, d_{20}^{20}, $n^{20}D$): ЭА **I**: 6,74, 116/19, 1,242, 1,4464. ЭА **II**: 15, 59, 108/8, 1,175, 1,4480 (40 час., 0%). ЭА **III**: 72, 36, 105—106/7, 1,185, 1,4478. ЭА **IV**: 48, 39, 112—113/8, 1,136, 1,4490. Бромирование Na-солей НК (получены действием C_2H_5ONa на спирто-эфирный р-р НК) 0,9 *M* р-ром Br_2 в CCl_4 дает: 1-бром-**I** (**VI**), выход 80%, т. кип. 86—88°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,4903, d_{20}^{20} 1,817; 1,1-дибром-**I** (**VII**), выход 52%, т. кип. 93—97/14 *мм*, $n^{20}D$ 1,5195, d_{20}^{20} 2,115; ЭА **VI**, выход 22%, т. кип. 126—128/25 *мм*, $n^{20}D$ 1,4800, d_{20}^{20} 1,688; 1-бром-**II**, выход 64%, т. кип. 112—116°/25 *мм*, $n^{20}D$ 1,4830, d_{20}^{20} 1,483; 1,1-дибром-**II**, выход 9%, т. кип. 105—108°/28 *мм*, $n^{20}D$ 1,5150, d_{20}^{20} 2,003; 3-бром-**III**, выход 65%, т. кип. 80—82°/26 *мм*, $n^{20}D$ 1,4749, d_{20}^{20} 1,634; 2-бром-**IV**, выход 74%, т. кип. 97—98/27 *мм*, $n^{20}D$ 1,4722, d_{20}^{20} 1,536. Гидролиз **VI** дает бромнитрометан (83%) и ацетат Na (71%). **VII** дает дибромнитрометан. С HCl (к-той) НК дают гидроксимилхлориды. Из **I** образуется $CH_3COCCl=NOH$, выход 93%, т. пл. 106—108° (из CCl_4 и лигр.), получены его оксим, анилид; семикарбазон, т. пл. 198° (разл.); *о*-толуидид, выход 95%, т. пл. 84—85° (из водн. сп. или бзл.+лигр.); из **II** получен $C_2H_5COCCl=NOH$ (**VIII**), выход 73%, т. пл. 80—81° (из CCl_4 или лигр.). При пропускании HCl (газа) в р-р 10 *г* **II** в 80 *мл* эфира выход **VIII** достигает 97%. **VIII** оказывает нарывное действие на кожу. Выход анилида **VIII** 59%, т. пл. 87° (из водн. сп. или бзл. + лигр.); хлоргидрат анилида **VIII**, т. пл. 105—115°. Т. Н.

78089. Влияние меркаптана на разложение N-**нитрозоациламинов. Такабаяси, Сингаки, Мацуи** (Nニトロソアシルアミンの分解におよぼすメルカプタンの影響。竹林松二，新垣忠男，松井壽），日本化學雜誌， Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1955, **76**, № 10, 1136—1139 (япон.)

Скорость разложения $C_6H_5N(NO)COR$ (**I**) ($R = CH_3$, C_2H_5, CH_2Cl) в C_6H_6 при 20 или 35° уменьшается при добавке этилмеркаптана (**II**) в зависимости от кол-ва **II**. Р-цию замедляет также введение фенилмеркаптана. Добавки спирта, фенола или воды не влияют на скорость р-ции. С помощью ИК-спектра в продуктах разложения **I** [$R = CH_3$ (**Ia**)] в присутствии **II** (без р-рителя) обнаружены дифенил, $(C_6H_5)_2S$, C_6H_6, CH_3COOH, $CH_3COC_2H_5$, $(C_2H_5)_2S_2$. Образование этих продуктов объяснено схемой: **Ia** + **II** → $CH_3COSC_2H_5 + C_6H_5^{\cdot} + N_2 + {}^{\cdot}OH$; **Ia** → $C_6H_5^{\cdot} + N_2 + CH_3COO^{\cdot}$; $CH_3COO^{\cdot}$ + **II** → $CH_3COOH + {}^{\cdot}SC_2H_5$; $C_6H_5^{\cdot}$ + **II** → $C_6H_6 + {}^{\cdot}SC_2H_5$; $C_6H_5^{\cdot} + C_6H_6 \rightarrow C_6H_5C_6H_5 + H^{\cdot}$; $CH_3COO^{\cdot} + H^{\cdot} \rightarrow CH_3COOH$; $C_6H_5^{\cdot} + SC_2H_5 \rightarrow C_6H_5SC_2H_5$; $2C_2H_5S^{\cdot} \rightarrow C_2H_5S_2C_2H_5$. Л. Я.

78090. **Реакции мезитоилнитрата и других пространственно затрудненных ацилнитратов с нуклеофильными реагентами. Фриман, Эммонс, Росс** (The reactions of mesitoyl nitrate and other hindered acyl nitrates with nucleophilic reagents. Freeman Jeremiah P., Emmons William D., Ross Robert M.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 22, 6062—6064 (англ.)

Вторичные алифатич. амины (*н*-$C_3H_7)_2NH$ (**I**) и (*изо*-$C_3H_7)_2NH$ превращены в соответствующие N-нитроамины с помощью нитрата 2,4,6-триметилбензойной к-ты (2,4,6-$(CH_3)_3C_6H_2COONO_2$, мезитоилнитрат) (**II**). Р-ция протекает наиболее быстро с сильно разветвленными аминами. Пиперидин под действием **II** нитрируется и ацилируется (с образованием трудно разделимой смеси в-в), первичные амины — только ацилируются; единственным исключением является $(CH_3)_3CNH_2$ (**III**), превращающийся в N-нитро-*трет*-бутиламин (**IV**). Спирты при взаимодействии с **II** главным образом ацилируются и лишь в небольшой степени нитруются. Октиловый спирт нитруется под действием нитратов триметил-(**V**) и диэтилуксусной к-ты (**VI**); выходы октилнитрата 49 и 75%. Амины при взаимодействии с **V** и **VI** не нитруются, а лишь ацилируются. 0,1 моля хлористого мезитоила в 20 *мл* эфира прибавляют к 0,12 моля безводн. $AgNO_3$ в 50 *мл* эфира при 0—10° и перемешивают 1 час при 0°. К полученному р-ру **II** (при попытке выделения **II** бурно разлагается), охлажд. до —20°, добавляют за 3 мин. 0,2 моля **I**, еще через 5 мин. фильтруют, после обычной обработки р-ра испаряют эфир; остаток выдерживают 1 час при 30° с 24 *г* $(CF_3CO)_2O$ (для удаления ангидрида мезитоиловой к-ты), выливают в воду, подщелачивают и экстрагируют эфиром N-нитро-ди-*н*-пропиламин, выход 56%, т. кип. 46—48°/0,06 *мм*, $n^{20}D$ 1,4560. Аналогично получают N-нитродиизопропиламин, выход 40%, т. пл. 106—109°. Из **II** и *н*-$C_4H_9NH_2$ в тех же условиях образуется N-*н*-бутилмезитоиламид, выход 15%, т. пл. 83—87° (из лигр.); из **II** и циклогексиламина — N-циклогексилмезитоиламид, выход 25%, т. пл. 171—172° (из сп.). Из **II** и **III** получают **IV**, выход 20%, т. пл. 41—42,5°. 0,1 моля *н*-$C_6H_{11}OH$ (**VII**) быстро прибавляют к эфирному р-ру **II** при —20°, перемешивают 15 мин., выливают на лед, органич. слой высушивают, удаляют р-ритель, остаток обрабатывают силикагелем в CH_2Cl_2 (для удаления **VII**), элюат упаривают, обрабатывают $(CF_3CO)_2O$, выделяют гексилнитрат, выход 12%, т. кип. 86—88°/10 *мм*, $n^{25}D$ 1,4172. А. Ф.

78091. **Каталитические превращения аминов над алюмомолибденовым катализатором. Платэ А. Ф., Вольпин М. Е., Реформатская Е. А., Зотова С. В.**, Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 3, 684—689

Изучены превращения $C_3H_7NH_2$ (**I**), $(C_3H_7)_2NH$ (**II**), *изо*-$C_3H_7NH_2$ (**III**) и циклопентиламина (**IV**) на окисном алюмомолибденовом катализаторе при 300—550° и атмосферном давлении. При т-рах < 400° протекают главным образом р-ции диспропорционирования с образованием смесей соответствующих первичных, вторичных и третичных аминов. Выше 400° **I** подвергается заметной дегидрогенизации с образованием C_2H_5CN (**V**). При ~ 500° образовавшийся **V** частично распадается, давая CH_3CN (**VI**); так, при 490° катализат содержит 67% **VI** и 33% **V**. **II** претерпевает те же превращения, что и **I** с образованием **V** и **VI** и значительным газообразованием. **III** при т-ре > 400° подвергается дегидрогенизации, сопровождающейся крекингом; при 500° образуется 10 мол. % **VI**, 57 мол. % NH_3, 32 мол. % пропилена (за счет дезаминирования **III**), 31 мол. % предельных углеводородов, 79 мол. % H_2. При пропускании **III** в токе NH_3 р-ция дезаминирования подавляется и выход **VI** возрастает до 50% (при 500°). Повышение т-ры > 500° снижает выход **VI**. Образование **VI** из **III** протекает, вероятно, по схеме: **III** $\xrightarrow{-H_2}$ $CH_3CH(=NH)CH_3$ → **VI** + CH_4. Главным направлением р-ции **IV** при ~ 500° является дезаминирование с образованием циклопентена (который диспропорционируется до циклопентана и циклопентадиена) и крекинг с образованием больших кол-в газообразных продуктов. **I**, **III** и **IV** получены восстановительным аминированием соответственно C_2H_5CHO, ацетона и циклопентанона (**VII**). Приведены кривые зависимости выхода **VI** при пропускании **III** и состава газообразных продуктов р-ции (в мол. % к **III**) от т-ры. Смесь 200 *г* **VII**, 360 *мл* насыщ. при 0° водн. NH_3 гидрировали в автоклаве в присутствии 20 *г* скелетного Ni при 50—60° и давл. H_2 120—130 *ат*. Катализат кипятили 2 часа для удаления избытка NH_3, насыщали KOH, **IV** отделяли и перегоняли на колонке в 35 теор. тарелок; выход **IV** 50%, т. кип. 108,2°/760 *мм*, $n^{20}D$ 1,4511, d_4^{20} 0,8683. С. А.

78092. **Синтез третичных аминов алифатического ряда из производных тиофена. Гольдфарб Я. Л., Ибрагимова М. Б.** Докл. АН СССР, 1956, **106**, № 3, 469—472

Разработан метод синтеза третичных алифатич. аминов гидрогенолизом соединений вида $RC{=}CHCH{=}C[CH_2N(C_2H_5)_2]S$ (цикл) (**I**) с помощью скелетного Ni. **I** получены нагреванием (10 час.) соответствующих альдегидов $RC{=}CHCH{=}C(CHO)S$ (цикл), $(C_2H_5)_2NH$ и 96%-ной HCOOH (молярное отношение 1 : 2 : 2,5). Получены **I** (приводятся R, выход в %, т. кип. в °C/*мм*, $n^{20}D$): H, 67, 98—100/18, 1,5092, иодметилат, т. пл. 151,5—152° (из абс. сп.); CH_3, 54,7, 94,5—95/8,5, 1,5069, иодметилат, т. пл. 125,5—126° (из абс. сп.); C_2H_5, 50, 109/8—9, 1,5050, пикрат, т. пл. 91,5—92,5° (из водн. сп.); $SCH{=}CHCH{=}CC(CH_3)(C_2H_5)$ (цикл), 50, 151—152/3, 1,5538, оксалат, т. пл. 77,5—78,5° (осажден из сп. эфиром). К р-ру **I** в 3-кратном кол-ве абс. спирта прибавляют по частям 7-кратное кол-во Ni в абс. C_6H_6 (отношение **I**: C_6H_6 = 1 : 20), смесь кипятят при перемешивании 80—90 мин., осадок извлекают реакционным р-ром, перегонкой выделяют амин. Приготовление Ni см. Adkins, Billica, J. Amer. Chem. Soc. 1948, **70**, 695. Получены амины $R(CH_2)_5N(C_2H_5)_2$ (перечисляются R, выход в %, т. кип. в °C, $n^{20}D$): H, 54, 155—157, 1,4197; CH_3, 45,7, 179—180, 1,4245; оксалат, т. пл. 76,5—77,5°; C_2H_5, 53,7, 198—200, 1,4289; оксалат, т. пл. 84,7—85,7°; $CH_3(CH_2)_4C(CH_3)(C_2H_5)$, 66, 159—162/18 *мм*, $n^{22}D$ 1,4473, оксалат, т. пл. 111—112°. Г. К.

78093. **Синтез и разделение диастереоизомерных γ-этил-β-аминокаприловых кислот и их производных. Родионов В. М., Зворыкина В. К.**, Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 3, 793—797

Конденсацией α-этилгексаналя (**I**) с малоновой к-той (**II**) в спирт. NH_3 синтезированы два диастереоизомера γ-этил-β-аминокаприловой к-ты (**IIIa** и **IIIб**); получены различные производные **III**: хлоргидраты, N-ацильные производные, амиды и эфиры. Дробной кристаллизацией ментилового эфира N-бензоильного производного **IIIa** (**IV** —

XUM

к-та, **V** — эфир) получены два изомера (**Va** и **Vб**), при омылении которых выделены две оптически активные формы (**IVa** и **IVб**). К 20 *г* охлажд. **I** постепенно при перемешивании приливают 30 *мл* 8,5%-ного спирт. NH_3 и затем 16 *г* **II**, через 0,5 часа выдержки смесь нагревают (2 часа, 70—80° и 2 часа, 100°), реакционную массу (от 40 опытов) обрабатывают горячей водой, затем 12%-ной HCl, водн. экстракт упаривают, выпадает 125 *г* **IIIa**, т. пл. 199—200°; хлоргидрат, выход 92%, т. пл. 192—193°, при конц-ии водн. маточного р-ра и подкислении HCl выпадает смесь хлоргидратов **IIIa** и **IIIб** (промывка эфиром), из которой подщелачиванием (pH 7,5) выделено 95 *г* **IIIa**. Из маточного р-ра через 24 часа выпадает **IIIб**, выход 146 *г*, т. пл. 167° (разл.); хлоргидрат, выход 86%, т. пл. 186—187°. Выход смеси изомеров 50%; выход **IIIa** 14,1%, **IIIб** 15,6% и 15% неразделенной смеси хлоргидратов **IIIa** и **IIIб**; N-карбметоксипроизводное **IIIa** (**VIa**), выход 73,4%, т. пл. 75°; N-карбметокси-**IIIб** (**VIб**), выход 67%, т. пл. 68,5—70° (из сп. + петр. эф.), т. пл. смеси 54—62°. Этиловый эфир **VIa**, выход 76%, т. кип. 168—170°/8 *мм*, т. пл. 47°; этиловый эфир **VIб**, выход 56,7%, т. кип. 174—175°/9 *мм*, т. пл. 38—39°, т. пл. смеси 28°. К 1 молю охлажд. **III** (**a** или **б**) в 3 молях 10%-ной щелочи добавляют по каплям C_6H_5COCl, **IVa**, т. пл. 132°; **IVб**, выход 80—85%, т. пл. 121° (из водн. сп.). Нагреванием 5 *г* **IV** (**a** или **б**), 1,25 *мл* $SOCl_2$, 10 *мл* C_6H_6 при 40° (3—4 часа), добавлением 300 *мл* абс. эфира и насыщением охлажд. р-ра NH_3 получены амид **IVa**, т. пл. 174—175°, и амид **IVб**, выход 70%, т. пл. 184—185° (из 90—95%-ного сп.). Этерификацией **IIIa** получен этиловый эфир **IIIa**, выход 66%, т. кип. 121—122°/4 *мм*. Из 5 *г* **IIIa**, 2,2 *мл* $SOCl_2$ (40—43°, 2 часа), 200 *мл* эфира и 4,2 *г* ментола после обработки р-ром $NaHCO_3$ и извлечения эфиром получают 4,4 *г* ментилового эфира **IIIa**, т. кип. 189—190°/5 *мм*; хлоргидрат, т. пл. 138—139°. Этерификацией 15 *г* **IVa** ментолом (10 *г*) в присутствии 3,75 *мл* $SOCl_2$ получено 18,1 *г* ментилового эфира **IV**, который кристаллизацией из толуола и водн. спирта разделен на **Va**, выход 4,7 *г*, т. пл. 111—112°, $[\alpha]^{18}D$ — 9,64°, и **Vб**, выход 5,6 *г*, т. пл. 82—83°, $[\alpha]^{18}D$ — 43°.
Н. Г.

78094. О β- и γ-кетосульфониевых солях и их разложении в водном растворе. Бёме, Хеллер (Über β- und γ-Keto-sulfoniumsalze und ihren Zerfall in wäßriger Lösung. Böhme H., Heller P.), Chem. Ber., 1953, **86**, № 3, 443—450 (нем.)

β-Кетосульфониевые соли типа $(RCOCH_2S(CH_3)_2)^+OH^-$ (**I**) разлагаются в водн. р-ре при нагревании с 1 *экв* щелочи с отщеплением воды и внутримолекулярной перегруппировкой по схеме: **I** → H_2O + $RCOCH(CH_3)SCH_3$ (**II**) (для **I** и **II** **а** $R = CH_3$, **б** $R = C_6H_5$). При избытке щелочи происходит гидролитич. расщепление C=C-связи с образованием карбоновой к-ты RCOOH и $[S(CH_3)_3]^+OH^-$; рейнекат, т. пл. 294°. γ-Кетосульфониевые соли типа $[RCOCH_2CH_2S(CH_3)_2]^+OH^-$ (**III**) расщепляются в водн. р-ре по схеме: **III** → $S(CH_3)_2$ + + $RCOCH = CH_2$ (**IV**) + H_2O. $S(CH_3)_2$ идентифицирован в виде $(CH_3)_2SO_2$, т. пл. 108—109° (из сп.), **IV** ($R = C_6H_5$) — в виде (α,β-дибромэтил)-фенилкетона, т. пл. 53—54° (из сп.). **III** синтезирован из CH_3Br и соответствующих кетосульфидов, полученных взаимодействием меркаптанов с **IV** в присутствии катализаторов (K_2CO_3 или $ZnCl_2$). Большинство кетосульфидов охарактеризованы в виде оксимов сульфонов, полученных окислением кетосульфидов мононадфталевой к-той (**V**) или H_2O_2. Устойчивость **I** и **III** зависит от характера заместителей R: скорость разложения **I** R = алкил < < **I** R = арил; закономерность для **III** обратная. Скорость разложения определялась по кол-ву выделившейся RCOOH титрованием 0,1 н. NaOH. При р-ции 8 *г* CH_3COCH_2Cl и 5,3 *г* $(CH_3)_2S$ получают смесь, из нижнего слоя которой выделяют **Ia**; рейнекат, т. разл. 128—129°. 4,42 *г* $[CH_3COCH_2S(CH_3)_2]^+Cl^-$ в 50 *мл* воды нагревают с 57 *мл* 0,5 н. NaOH (100°, 10 час.), эфиром извлекают **IIa**, т. кип. 36—38°/12 *мм*. К C_2H_5ONa (из 2,3 *г* Na и 50 *мл* сп.) прибавляют до —15° 10 *г* CH_3SH и затем 13 *г* 3-бромбутанона-2, нагревают 0,5 часа при 50—60°, отделяют NaBr, при разгонке получают **IIa**, выход 84%, т. кип. 50—54°/20 *мм*. 3,5 *г* **IIa** в 5 *мл* CH_3COOH и 9,5 *мл* 30%-ной H_2O_2 оставляют на 24 часа, затем разбавляют 50 *мл* воды, фильтруют, разгонкой выделяют $CH_3COCH(CH_3)SO_2CH_3$, выход 61%, т. кип. 170°/15 *мм*. К 5,6 *г* **IV** ($R = CH_3$), охлажд. до 0°, прибавляют 9 *г* CH_3SH и 0,5 *г* K_2CO_3, через 15 мин. фильтруют и перегоняют, выход $CH_3COCH_2CH_2SCH_3$ (**VI**) 77% (неочищ.), т. кип. 75—76°2/0 *мм*. К C_2H_5ONa (из 3,3 *г* Na и 40 *мл* сп.) при 0° прибавляют 10 *г* CH_3SH, затем 15 *г* $CH_3COCH_2CH_2Cl$, через 3 часа р-р фильтруют, выход **VI** 61%, т. кип. 80°/27 *мм*. 2,4 *г* **VI** в эфире смешивают с 8,1 *г* **V** в эфире при —15°, через 2 дня эфир отгоняют, остаток извлекают горячим $CHCl_3$, вытяжку фильтруют и упаривают, выход $CH_3COCH_2CH_2SO_2CH_3$ 92%, т. пл. 88—89° (из *изо*-C_3H_7OH); оксим, выход 76%, т. пл. 107—108° (из *изо*-C_3H_7OH). Из 1,5 *г* **VI** и 2,1 *г* CH_3Br при 0° получен **III** ($R = CH_3$), выделенный в виде рейнеката с выходом 28%, т. пл. 126° (разл.; переосаждение из ацетона водой). Аналогично **VI** получены сульфиды (приведены исходные компоненты, сульфид, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, оксим, выход в %, т. пл. в °С, сульфониевая соль с CH_3Br (СС), выход в %, т. пл. в °С): **IV** ($R = CH_3$), C_2H_5SH, $CH_3COCH_2CH_2SC_2H_5$, 74 (неочищ.), 90—91/20, сульфон, 83, 69—70 (из *изо*-C_3H_7OH), оксим, 70, 76—77 (из *изо*-C_3H_7OH); 2-оксиметилциклогексанон (**VII**), CH_3SH, метил-(циклогексанонил-2-метил)-сульфид, 7,7 *г* (из 10,8 *г* **VII**), 83—84/1; оксим, 45, 75—76 (из CH_3OH-воды), СС, 25, 99—100 (из эф.); **VII**, C_2H_5SH, этил-(циклогексанонил-2-метил)-сульфид, 42, 97—99/2; оксим, 73, 62—63 (из CH_3OH-воды), СС, 60, 83—84 (разл.; из ацетона); β-хлорпропиофенон (**VIII**), CH_3SH, β-метилмеркаптопропиофенон, 64, 153—155/15, т. пл. 35—36° (из петр. эф. или CH_3OH), сульфон, выход 88% (с **V**) и 26% (с H_2O_2), т. пл. 117—118° (из воды), оксим, 81, 53—54 (из CH_3OH + вода), СС, 53, 114—115 (из *изо*-C_3H_7OH); **VIII**, C_2H_5SH, β-этилмеркаптопропиофенон, 70, 45—46 (из CH_3OH), сульфон (с H_2O_2), выход 74%, т. пл- 111—112 (из воды), оксим, 62, 95—96 (из воды); **VIII**, C_6H_5SH, β-бензилмеркаптопропиофенон, 80, 36—37 (из *изо*-C_3H_7OH).
Е. Ц.

78095. α, α'-Димеркаптопимелиновая кислота и родственные соединения. Шотте, (α, α'-Dimercaptopimelic acid and related compounds. Schotte Lennart), Arkiv kemi, 1956, **9**, № 5, 413—421 (англ.)

Получены диастереомеры $CH_2[CH_2CH(COOH)SC(=S)OC_2H_5]_2$ (**I** — *мезо*-форма, **Ia** — *рац*-форма) и $CH_2[CH(SH)COOH]_2$ (**II** — *мезо*-, **IIa** — *рац*-), окисление которых дает 1,2-дитиациклогептан-3,7-дикарбоновую к-ту, $HOOCCHCH_2CH_2CH_2C(COOH)SS$ (**III** — *мезо*-, **IIIa** — *рац*-). Конфигурация **I**, **II** и **III** доказана разделением **IIIa** на оптич. антиподы. К 0,0616 моля *мезо*- или *рац*-$CH_2(CH_2CHBrCOOH)_2$ (**IV** и **IVa**) в 60 *мл* воды постепенно добавляют при охлаждении 0,0615 моля Na_2CO_3 в 60 *мл* воды, тотчас вносят 0,142 моля C_2H_5OSCSK, через 3 дня при ~20° подкисляют разб. H_2SO_4, получают **I** или **Ia**, выход и т. пл. (из HCOOH) соответственно 61,9%, 136—137,5° и 56%, 114—115°. 0,0382 моля **I** или **Ia** оставляют на 3 дня в 100 *мл* конц. NH_4OH, удаляют NH_3 в вакууме при 20—30° (атмосфера N_2), подщелачивают р-ром соды, извлекают эфиром, остаток подкисляют 2 н. H_2SO_4 и экстрагируют эфиром **II** или **IIa**, выход и т. пл. (из бзл.) соответственно 78%, 81—83° и 55,5%, 106—107°. 0,0038 моля **II** или **IIa** нейтрализуют 40 *мл* (0,015 моля) р-ра KOH,

добавляют 0,00764 моля 2,4-$(NO_2)_2C_6H_3Cl$ в 40 *мл* спирта, через сутки упаривают, подкисляют разб. H_2SO_4, получают *мезо-* или *рац-α,α'-бис*-(2,4-динитрофенилмеркапто)-пимелиновую к-ту, выход и т. пл. (из сп.) соответственно 94%, 55° и 93%, 68—70°. 0,1 моля **IV** или **IVa** быстро нейтрализуют в 200 *мл* (0,2 моля) р-ра $NaHCO_3$, добавляют 0,12 моля Na_2S_2 в 300 *мл* воды, доводят до 700 *мл*, через 25 час. фильтруют, подкисляют разб. H_2SO_4, отделяют полимеры, из водн. слоя извлекают эфиром, **III** и **IIIa**, выход и т. пл. (из воды) соответственно 38%, 191—193° и 15%, 171—173°. **II** или **IIa** нейтрализуют избытком водн. $NaHCO_3$, окисляют J_2 (в водн. KJ), обесцвечивают $Na_2S_2O_3$, подкисляют 4 н. H_2SO_4, извлекают эфиром **III** или **IIIa**, выход соответственно 50 и 34%; окисление при помощи H_2O_2 или O_2 дает худшие результаты; при окислении **II** выделено небольшое кол-во полимерной к-ты с т. пл. 235—237° (разл.). **III** рацемизуют нагреванием до 199—200°, получают **IIIa**, выход 12,5%, регенерируется 47,5% **III**; **IIIa** разделяют при помощи бруцина в ацетоновом р-ре, получая не вполне чистые (+)-**III** и (—)-**III**, т. пл. и $[\alpha]^{25}$ *D* (сп.) соответственно: 162—166°, +220° и 150—160°, —382. **III** разделить не удается. **III** или **IIIa** восстанавливается Zn-пылью в 4 н. NH_4OH до **II** или **IIa**, выход 80 и 83% соответственно. Т. А.

78096. Бромирование толуола и кумола. В е й о л а (Tolueenin ja kumeenin bromaus. V e i j o l a V ä i n ö E.), Suomen kem., 1953, **26**, № 7—8, 272—274 (фин.)

Изучено бромирование (БР) толуола (**I**) и кумола (**II**) (ср. РЖХим, 1956, 43071). Сухой N_2 без O_2 пропускают через Br_2 со скоростью 4 *л/час*, при этом Br_2 испаряется со скоростью 0,5 ммоля/мин; эту смесь вводят в 0,25 моля **I** или **II**. БР проводили в темноте без катализатора или с катализатором $(C_6H_5CO)_2O_2$ (**III**), на свету, в темноте или при слабом освещении в присутствии O_2. В темноте без активатора при 30° БР **I** происходит в ядро на 15%, а в боковую цепь (БЦ) на 3%. При комнатном освещении 120 *лк* реагировал весь Br_2, причем в БЦ вступал на 87%. При освещении Hg-лампой в БЦ Br_2 входил на 80—90%. При БР **II** достаточно 5 *лк* комнатного освещения; при освещенности 5—120 *лк* БР в БЦ составляет 84—85%; применение Hg-лампы не изменило результаты. Степень освещения оказывала решающее влияние на замещение у α-или β-С-атомах в $(CH_3)_2CH$-группе **II**. При увеличении освещенности с 5 до 120 *лк* БР в α-положение уменьшалось с 62 до 33%. Освещение Hg-лампой сильно способствовало замещению у β-атома; α-бромзамещ. **II** образовывалось только 16—18%. **III** оказывала сильное влияние на БР **I** в темноте; если 10 *мг* **III** еще не сказывались на БР, то при 50 *мг* **III** БР увеличивалось в 2 раза, а при 100 *мг* — в 7 раз по сравнению с БР без катализатора. При незначительном повышении т-ры БР происходит очень быстро уже с 50 *мг* **III**. БР с **III**, достаточной для превращения всего **I** в $C_6H_5CH_2Br$, сопровождается индукционным периодом (ИП), который можно устранить повышением т-ры, значительным увеличением кол-ва **III** или скорости подачи Br_2, или с помощью света. **II** с **III** бромируется очень легко: при 10 *мг* **III** р-ция начинается без ИП; увеличение кол-ва **III** с 10 до 100 *мг* при БР **II** понижает степень БР в БЦ с 91 до 88%, причем процент α-бромзамещ. **II** падает с 74 до 57. В полной темноте O_2 (1—2 об. % от N_2) не влияет на БР **I**; при комнатном освещении, не достаточном для полной активации р-ции, O_2 (0,5 об. %) полностью активировал ее, при этом длительность ИП зависела от силы света. В. З.

87097. Реакция конденсации формальдегида с фенолами. П. 2, 4. 6-триметилолфенол. С э т о, Х о р и у т и (フエノール樹脂生成反應に關する研究.第2報 フエノールトリアルコール (2,4,6-trimethycol phenol) について. 瀬戸正二，堀内光），工業化學雑誌， Korē кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1953, **56**, № 6, 419—420 (япон.)

К 280 *г* 37%-ного CH_2O прибавляют 41 *г* кристаллич. LiOH и 94 *г* фенола, оставляют на 2 дня, фильтруют, промывают 80%-ным спиртом и сушат. Получают 62 *г* триметилолфенолята Li (**I**). 9,5 **I** суспендируют в 70 *мл* ацетона, нейтрализуют р-ром 3 *г* CH_3COOH в 30 *мл* ацетона, упаривают, смешивают с 100 *мл* C_6H_6, сушат и выделяют 5 *г* 2, 4, 6-триметилолфенола, т. пл. 77—78,5°. 9,5 *г* **I** суспендируют в 100 *мл* CH_3OH, запаивают в трубку вместе с 10,6 *г* CH_3J, нагревают 20 час. при 50°, упаривают, растворяют в 100 *мл* горячей воды, экстрагируют изоамиловым спиртом и получают 7,5 *г* желтой сиропообразной жидкости (метильное производное **I**). Это метильное производное суспендируют в р-ре NaOH и окисляют 5%-ным $KMnO_4$, промывают 2%-ным NaOH, нейтрализуют HCl (к-той), концентрируют, сушат, экстрагируют смесью спирта и эфира, перекристаллизовывают из лед. CH_3COOH и выделяют метокситримезиновую к-ту, т. пл. 245—247°. Сообщение 1 см. РЖХим, 1956, 54383

Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 10, 6872. К. J.

78098. Продукты конденсациии фенолов и альдегидов. XVII (2), XVIII (3). Кристаллические продукты, образующиеся в начальный период реакции при использовании аммиака в качестве катализатора. С ё н о, Т а к а х а с и (フエノールとアルデヒドとの縮合生成物に關する研究. 第 17,18 報. アンモニアを促進劑とする初期結晶生成物について(その2,3). 庄野唯衛，高橋秋水)，工業化學雑誌. Korē кагаку дзасси, j. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 1953, **56**, № 5, 375—376; № 6, 422—423 (япон.)

Сообщение XVII. 200 *г* фенола, 150 *мл* 28%-ного NH_4OH и 168 *мл* 35%-ного CH_2O нагревали 5 час. при 60°; после подкисления CH_3COOH экстрагировали эфиром, экстракт перемешивали с 1 н. H_2SO_4 и разделяли его на три слоя: эфирный, водный и смолу. Эфирный слой экстрагировали 2 н. NaOH, нейтрализовали к-той и снова экстрагировали эфиром, после перегонки получили кристаллы *n*-оксидифенилметана, т. пл. 168°. Из водн. слоя выделили в-во с т. пл. 138°. Смолистое в-во помещали в 5-кратное кол-во спирта и после добавления NaOH, перемешивания с водой, нагревания в C_6H_6 и перекристаллизации из спирта получили в-во $C_{21}H_{21}O_3N$, т. пл. 161°, мол. в. 335, и *o,o'*-диоксидибензиламин, т. пл. 168°.

Сообщение XVIII. Изучался синтез $(o\text{-}HOC_6H_4CH_2)_3N$ (**I**) р-цией $(o\text{-}HOC_6H_4CH_2)_2NH$ (**II**) и $o\text{-}HOC_6H_4CH_2OH$ (**III**). 1 *г* **II**, 0,6 *г* **III** и 15 *мл* спирта 6 час. нагревали при 135—140°. Продукт р-ции экстрагировали теплым C_6H_6, охлаждали, осадок, желтое в-во, отфильтровывали. Из фильтрата через ~12 час. выпадал **I**, т. пл. 161°. Изучалось также взаимодействие **I** с Br_2. В. И.

78099. Реакция расщепления производных дифенилового эфира реактивом Гриньяра. II. Т о м и т а, В а т а н а б э (Cleavage reaction of diphenyl ether derivatives by Grignard reagent. II. M a s a o T o m i t a, V a s u o W a t a n a b e), (藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1953, **73**, 1283—1285 (япон.)

Смесь 4,6 *г* 5-CH_3-2,3-$(CH_3O)_2C_6H_2Br$, 2,7 *г* *n*-$CH_3C_6H_4OK$ (**I**), 1 *г* $(CH_3COO)_2Cu$ и 1 *г* Cu в порошке нагревают 5 час. при 220—230° (т-ра бани), экстрагируют эфиром и промывают 25%-ным NaOH; получают *n*-(5-CH_3-2,3-$(CH_3O)_2$-C_6H_2O)-$C_6H_4CH_3$ (**II**), т. кип. 155—160°/0,4—0,5 *мм*. При использовании вместо **I** 3,45 *г* 4-CH_3-2-$CH_3OC_6H_3OK$ получают 4-CH_3-2-(5-CH_3-2,3-$(CH_3O)_2C_6H_2O$)$C_6H_3OCH_3$ (**III**), т. кип. 177—185°/0,04—0,06 *мм*. Креозол в эфире нитруют 90%-ной HNO_3; получают 5-CH_3-2-OH-3-$CH_3OC_6H_2NO_2$ (**IV**), т. пл. 80,5—81°. Метилирование **IV** в $C_6H_5CH_3$ при помощи $(CH_3)_2SO_4$ дает 5-CH_3-2,3-$(CH_3O)_2$-$C_6H_2NO_2$ (**V**); восстановление **V** Sn в HCl (к-те) приводит к 1-NH_2-аналогу **V** (**VI**); диазотированием **VI** и разложением продукта р-ции смесью H_2SO_4-H_2O (1 : 1) получают неочищ. 3-OH-4,5-$(CH_3O)_2C_6H_2CH_3$; *n*-нитробензоат (**VII**),

XUM

т. пл. 102,5—105°. Смесь *н*-C_4H_9MgBr (**VIII**) (из 5, 81 *г* *н*-C_4H_9Br и 0,96 *г* Mg), 0,85 *г* **II** и 17 *мл* тетрагидрофурана обрабатывают $CoCl_2$, кипятят 3 часа, охлаждают, продукт р-ции разлагают льдом и HCl (к-той), р-ритель удаляют в вакууме, остаток извлекают эфиром, взбалтывают с 2,5%-ным NaOH, щел. р-р подкисляют HCl (к-той) и извлекают эфиром; получают 0,052 *г* в-ва фенольного характера, которое дает **VII**, т. пл. 102—104°. При применении в описанной выше р-ции вместо **VIII** $(CH_3)_3CMgBr$ (**IX**) получено 0,16 *г* **VII**, т. пл. 103—105°. Аналогично из **III** и **VIII** получены следы **VII**, а **III** и **IX** дают 0,05 *г* **VII**, т. пл. 102—105,5°. Сообщение I см. РЖХим, 1955, 31571.

Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 1, 213. К. Kitsuta

78100. Эмульсионное окисление цимола. Вейола, Кирьякка, Хелиё (Symeenin emulsiohapetus. Veijola V., Kirjakka P., Heliö K.), Suomen kem., 1953, **26**, № 9, 281—291 (фин.)

Описан аппарат для эмульсионного окисления (ЭО) цимола (**I**), позволяющий вести процесс с большей скоростью, чем это было осуществлено ранее. Для ЭО употребляют чистый **I**, содержащий 0,1% гидроперекиси **I**; отношение воды к **I** равно 1 : 2; кол-во эмульгатора (стеарат Na и др.) 0,45—0,5% от веса воды; к эмульсии прибавляют Na_2CO_3 до pH 10, ЭО проводят при 95° и 200 об/мин.; выход гидроперекиси **I** составляет 10—15% через 2,5—3 часа. В. З.

78101. Окислительное расщепление ацилоиновой связи III. Окислительное расщепление бензила посредством медноаммонийных комплексов. Киносита (アチロイン結合の酸化分解に關する研究○第3報·水酸化第二銅アンモニア錯鹽によるベンチルの酸化分解. 木下圭三), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1955, **76**, № 5, 527—530 (япон.)

В продолжение прошлой работы (РЖХим, 1956, 54346) изучено окислительное расщепление бензоина (**I**), бензила (**II**), метилбензоина (**III**), дигидробензоина (**IV**), бензоилмуравьиной (**V**) и миндальной к-т (**VI**) посредством солей Cu в присутствии NH_4OH, пиридина или смеси последних. **I** расщепляется при действии Cu_2Cl_2 в присутствии NH_4OH (*d* 0,9) или смеси равных объемов NH_4OH и пиридина (50°) с образованием C_6H_5COOH (**VII**) и C_6H_5CN (**VIII**); добавки дифениламина или NaCl не влияют на ход процесса, при введении NH_4Cl или винной к-ты **VII** и **VIII** не образуются (наблюдается появление желтого клейкого в-ва); при ведении р-ции в водно-пиридиновом р-ре в отсутствие NH_4OH образуется **VII** и **II**. При действии Cu_2Cl_2 на **III** в аммиачно-пиридиновом р-ре также получено желтое клейкое в-во; в случае **IV** р-ция не идет. **II** расщепляется подобно **I** при действии Cu_2Cl_2 в смеси NH_4OH и пиридина (1 : 1) в токе воздуха (50°) с образованием **VII** и **VIII**; аналогичная р-ция проходит при замене Cu_2Cl_2 + + воздух на $Cu(OH)_2$ (р-ция идет не только при 50°, но и при ~ 20°). При замене $Cu(OH)_2$ на $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ образуется желтое клейкое в-во, то же наблюдается в случае $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ при добавках диэтиламина или триэтиламина; введение KOH при использовании $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ приводит к окислительному расщеплению **II**; р-ция проходит также при исключении пиридина из реакционной смеси. **III** образует при действии $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ и KOH в NH_4OH-пиридине желтое клейкое в-во; а **IV** не реагирует в этих условиях. **V** подвергается окислительному расщеплению с образованием **VII** при действии Cu_2Cl_2 в пиридине при 40—50° (при пропускании тока воздуха или без него); добавка NH_4OH приводит к исчезновению **VII** из реакционной смеси и появлению **VIII** (в небольших кол-вах); то же наблюдается при замене Cu_2Cl_2 на $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. При замене Cu_2Cl_2 на $(CH_3COO)_2Cu$ р-ция не идет. **VI** не расщепляется при действии Cu_2Cl_2 в пиридине. Сообщение II см. РЖХим, 1956, 68287. Л. Я.

78102. Производные бензоилрезорцина. Ван-Аллан, Тинкер (Derivatives of benzoylresorcinol. Van Allan J., Tinker J. F.), J. Organ. Chem., 1954, **19**, № 8, 1243—1251 (англ.)

Измерены УФ-спектры: 4-окси-(**I**), 4,4′-диокси-(**II**), 2,4-диметокси-(**III**), 2-окси-4-метокси-(**IV**), 2-окси-4,4′-диметокси-(**V**), 2-окси-4-метокси-3-метил-(**VI**)-бензофенонов; бензальдегида (**VII**); производных резорцина: 4-бензоил-(**VIII**), 2-бензоил-(**IX**), 2,4-дибензоил-(**X**), 4,6-дибензоил-(**XI**), 2, 4, 6-трибензоил-(**XII**), 4-(4-метоксибензоил)-(**XIII**), 4-(4-метилбензоил)-(**XIV**), 4-(4-хлорбензоил)-(**XV**), 4-(3,4-дихлорбензоил)-(**XVI**), 4-(2,4-диоксибензоил)-(**XVII**), 4-(фенацил)-(**XVIII**). У **VIII** и его производных полоса поглощения в области длинных волн, по-видимому, обусловлена внутримолекулярной водородной связью между группой OH в орто-положении и карбонильной группой. Эта связь может быть усилена при замещении группами, являющимися донорами электронов, либо ослаблена вследствие стерич. препятствий. Приведены типичные примеры синтеза исследованных в-в. К 0,4 моля C_6H_5COCl и 0,4 моля $AlCl_3$ в 125 *мл* $C_6H_5NO_2$ прибавляют 0,2 моля 6-гексилрезорцина, через 2 часа нагревают (80—90°, 3 часа), оставляют на 12 час. и разлагают разб. HCl. После обычной обработки выделяют 2,4-дибензоил-6-*н*-гексилрезорцин, растворяют в CH_3OH и осаждают разб. CH_3COOH, выход 52%, т. пл. 68—69° (из CH_3OH). В смесь 0,2 моля резорцина, 0,2 моля анисовой к-ты и 50 *мл* тетрахлорэтана вводят BF_3 до привеса 18 *г*, затем нагревают 4 часа при 100°, выливают в 300 *мл* воды+55 *г* CH_3COONa. Осадок растворяют в 400 *мл* 5%-ного Na_2CO_3 и осаждают **XIII** током CO_2, выход 90%, т. пл. 165°. Аналогично получены: **XIV**, т. пл. 139°; **XVI**, т. пл. 188°; 4′-*втор*-амил-2,4-диоксибензофенон, т. кип. 235—240°/0,75 *мм*; 5-этил-2,4-диоксибензофенон (**XIX**), т. пл. 109°; 5-*н*-гексил-2,4-диоксибензофенон, т. пл. 81—82°. 25 *г* 4-этилрезорцина, 25 *г* C_6H_5COOH и 200 *мл* HF (газа) нагревают при 100° под давлением; избыток HF удаляют, остаток обрабатывают разб. щелочью; **XIX** осаждают CO_2, извлекают C_6H_6, выход 21 *г*, т. кип. 240—250°/1 *мм*, т. пл. 104° (бзл.-лигр.). Аналогично получены: **XIII**, **XV**, т. пл. 151°, 5-циклогексил-2,4-диоксибензофенон, т. пл. 164°. 43 *г* 4-бензоилрезорцина (**XX**) медленно прибавляют к 200 *г* 20%-ного олеума при 15—20°, через 30 мин. р-р выливают в 1500 *г* льда, смесь нагревают при 40—45° до растворения, фильтруют и осаждают Na-соль 4-бензоилрезорцин-6-сульфокислоты 1000 *г* насыщ. р-ра NaCl, выход 56 *г*. Хлоргидрат 4-бензоил-6-диметиламинометилрезорцина получен при нагревании 5 час. 0,1 моля **XX**, 0,2 моля $(CH_2O)_3$ и 0,2 моля $NH(CH_3)_2HCl$ в 150 *мл* спирта, выход 21 *г*, т. пл 215° (сп.). Аналогично получен хлоргидрат 4-бензоил-6-пиперидинометилрезорцина, т. пл. 222°. Приводятся т-ра плавления в °С соединений: **I**, 134; **II**, 206; **III**, 88; **IV**, 66; **V**, 130; **VI**, 124—125; **IX**, 135; **X**, 105; **XI**, 145; **XII**, 185; **XVII**, 193—195; **XVIII**, 119; 3′-нитро-5-*н*-гексил-2,4-диоксибензофенон, 85; 3′-нитро-2,4-диметоксибензофенон, 100; 2,4-диоксибензофенон-2′-сульфокислота, разлагается. Л. Ю.

78103. Синтез 2-метил-5-*трет*-бутилацилбензолов. Ройалс, Прасад (Synthesis of 2-methyl-5-t-butylacylbenzenes. Royals E. Earl, Prasad Raj Nandan), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 6, 1696—1697 (англ.)

Исследованы различные методы синтеза 2-CH_3-5-*трет*-C_4H_9=C_6H_3COR (**I**), **а** R=CH_3; **б** R=C_2H_5; **в** R =$CH(CH_3)_2$; **г** R = $C(CH_3)_3$. Ацетилирование *п*-*трет*-бутилтолуола (**II**) CH_3COCl (**III**) в присутствии $AlCl_3$ приводит, по-видимому, к 2-метил-4-*трет*-бутилацетофенону (**IV**), который получается с выходом 57% и при т-ре от — 20 до —30°. Хлорметилированием *трет*-бутилбензола (**V**) получают *п*-*трет*-бутилбензилхлорид (**VI**); реактив Гриньяра, полученный из **VI**, с $(CH_3CO)_2O$ дает **Ia**, вторичный кетон неизвестного строения (семикарбазон, т. пл. 144—145°) и немного 1,2-ди-(*п*-*трет*-бутилфенил)-этана, т. пл. 149°, полученного также из Mg-производного **VI** в присутствии AgBr с выходом 57%. Бромированием **II** до 2-метил-5-

трет-бутилбромбензола (**VII**) и взаимодействием Mg-производного **VII** с $(CH_2CO)_2O$ при —35 до —50° получают **Ia**. Строение **Ia** подтверждено окислением NaOCl до 2-метил-5-*трет*-бутилбензойной к-ты (**VIII**), идентичной с полученной карбоксилированием Mg-производного **VII**. Наиболее удобным методом получения **I** является превращение Mg-производных **VII** в Cd-производные и взаимодействие последних с соответствующими хлорангидридами. В смесь 1 моля **V**, 120 *г* формалина, 36 *г* конц. HCl, 0,5 моля $ZnCl_2$ и 10 *г* $(CH_2O)_3$ пропускают HCl-газ, 75—82°, 27 час.) выливают в 500 *мл* ледяной воды, извлекают эфиром **VI**, выход 70%, т. кип. 88—89°/3 *мм*, $n^{24}D$ 1,5194. Окислением **VI** конц. HNO_3 получают *п-трет*-бутилбензойную к-ту, т. пл. 64°, идентичную полученной окислением **II**. Из **II** по ранее описанному методу (Taylor, Watts, J. Chem. Soc., 1952, 1123) при —8 до —5° получают **IV**, т. кип. 90°/1 *мм*, $n^{25}D$ 1,5191; семикарбазон (СК), т. пл. 197°. Бромированием **II** получают **VII**, выход 73%, т. кип. 97—98°/4 *мм*, $n^{25}D$ 1,5323. 0,5 моля **VI** в 300 *мл* эфира приливают за 4 часа к 0,5 моля Mg в 100 *мл* эфира, кипятят 3 часа под N_2 и оставляют на 12 час., прибавляют к 1, 5 моля $(CH_3CO)_2O$ в 200 *мл* эфира (2 часа) и кипятят 4 часа, обрабатывают разб. HCl при 0° и фракционной разгонкой выделяют 18 *г* **Ia**, т. кип. 140°/18 *мм*, 135°/13 *мм*, $n^{24}D$ 1,5127, СК, т. пл. 183°. 60 *мл* р-ра реактива Гриньяра (из 0,5 моля **VII** и 0,5 моля Mg в 300 *мл* эф.) по каплям выливают на избыток твердой CO_2, выделяют **VIII**, выход 88%, т. пл. 98° (из водн. сп.). Из этого же реактива Гриньяра р-цией с $(CH_3CO)_2O$ при —50 до —35° (Newman M. S., Booth H. T., J. Amer. Chem. Soc., 1945, **67**, **154**) получают **Ia**, выход 53%. К реактиву Гриньяра, полученному из 0,5 моля **VII** и 0,5 моля Mg в 260 *мл* эфира, прибавляют 0,27 моля $CdCl_2$ при < 13° 45 мин., эфир отгоняют, прибавляют 200 *мл* C_6H_6 и медленно поднимают т-ру до 80°, затем охлаждают до 20°, прибавляют за 45 мин. 0,46 моля **III** в 150 *мл* C_6H_6 и кипятят 100 мин, выделяют **Ia**, выход 40%. Аналогично получены следующие **I** (указаны **I**, выходы в %, т. кип. в °С/*мм* и $n^{24}D$): **Iб**, 37, 148/18, 1,5080; **Iв**, 68, 103/2,4, 1,5009; **Iг**, 52, 122—123/3, 1,4934; СК **Iб**, т. пл. 146,5—147°. Т. К.

78104. Производные 1,2-дифенилпропен-2-она-1 и его димера — 2, 5, 6-трифенил-2-бензоил-2,3-дигидропирана. Матти, Перье (Substances dérivant de la diphényl-1,2 propène-2 one-1 et de son dimère le triphényl-2, 5, 6 benzoyl-2 dihydro-2,3 pyrane. Matti Jean, Perrier Madeleine), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 4, 525—530 (франц.)

Дегидратацией $C_6H_5COC(OH)(CH_3)C_6H_5$ (**I**) получен $C_6H_5COC(=CH_2)C_6H_5$ (**II**), присоединяющий HCl с образованием $C_6H_5COCH(CH_2Cl)C_6H_5$ (**III**), а не изомерного хлоркетона (РЖХим, 1954, 16247). **III** получен также действием $SOCl_2$ на **I** и р-цией $ClCH_2CH(C_6H_5)COCl$ (**IV**) с C_6H_6 по Фриделю-Крафтсу, в последнем случае при нагревании и избытке C_6H_6 образуется $C_6H_5CH_2CH(C_6H_5)COC_6H_5$ (**V**), синтезированный также из **III** и C_6H_6. При нагревании **II** или **III** с р-ром Na_2CO_3 или с водой в запаянной трубке образуется димер **II**—2, 5, 6-трифенил-2-бензоил-2,3-дигидропиран (**VI**) (ср. Burr, J. Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, 5170), что подтверждено хим. свойствами **VI**. Перегоняют 5 *г* **I** (фенилгидразон, т. пл. 97° (из петр. эф.)), и 3,5 *г* $KHSO_4$ при 40 *мм*, выход **II** 96%, т. кип. 195°/20 *мм*. Эфир. р-р **II** насыщают HCl (газом) при охлаждении, после нагревания в вакууме выход **III** 97%, т. пл. 60° (из абс. сп.). Нагревают 10 *г* **I** и 10 *г* $SOCl_2$ 75 мин., выход **III** 32%; из первого маточного р-ра при кристаллизации из спирта выделено немного 1, 2, 5, 6-тетрафенилгексанол-5-диона-1,6 (**VII**), т. пл. 250° (из диоксана). К 1 молю **IV** и 1 молю C_6H_6 в CS_2 прибавляют 1 моль $AlCl_3$, через 24 часа после обычной обработки выделен **III**, выход 85%. К р-ру 5 *г* **IV** в 15 *мл* C_6H_6 прибавляют 4 *г* $AlCl_3$, нагревают 3 часа при ~ 50°, выход **V** 90%, т. пл. 118° (из сп. или эф.-петр. эф.). Нагревают 2 часа взвесь 1,5 *г* **III** в 75 *мл* 0,06 н. Na_2CO_3, выделен **VI**, т. пл. 110°. После нагревания 1,5 *г* **III** и 30 *мл* воды (110°, 36 час.) экстрагируют эфиром **VI**, выход 20%; фенилгидразон, т. пл. 162° (из абс. сп.), не растворимый в эфире остаток — **VII**, выход ~9%. Р-р 5 *г* **VI** в 160 *мл* абс. спирта и 30 *мл* 5 н. HCl или в 200 *мл* диоксана и 50 *мл* 5 н. HCl нагревают 1,5—2 часа, при этом при гидролизе **VI** количественно образуется **VII**; дифенилгидразон, т. пл. 208° (из C_4H_9OH). Нагревают при 190°/2—3 *мм*, 4 *г* **VII** и 1,4 *г* $KHSO_4$ 12 мин. и затем по охлаждении обрабатывают смесью эфира-петр. эфира; нерастворимый продукт (А) после промывания водой плавится при 153° (из сп.) и изомерен **VI**; при упаривании вытяжки выделены в-во А, изомер (Б) с т. пл. 132° (из сп.), и **VI**. Не установлено, являются ли А и Б геометрич. изомерами или различными формами 1, 2, 5, 6-тетрафенилгексен-4-диона-1,6. Из $C_6H_5COCH(C_6H_5)CH_2N(CH_3)_2$ (**VIII**) получен иодметилат, т. разл. 190° (из абс. сп.-петр. эф.). Из хлоргидрата **VIII** получен хлоргидрат фенилгидразона, т. пл. 140° (из метилэтилкетона). При этом образуются также трифенилпиразолин, т. пл. 135°, и 1, 4, 5-трифенилпиразол, т. пл. 210°. Я. К.

78105. Исследование в области производные двуосновных карбоновых кислот. Сообщение XIV. Аминоэфиры *п*-фенилендикарбоновой и *п*-фенилендиуксусной кислот и их четвертичные соли. Мнджоян А. Л., Довлатян В. В. Диванян Н. М. Докл. АН АрмССР, 1956, **22**, № 2, 65—69 (рез. арм.)

Для изучения курареподобных свойств синтезированы аминоэфиры общей ф-лы *п*-$(R_2NXOCOCH_2)_2C_6H_4$ (**I**) и *п*-$(R_2NXOCO)_2C_6H_4$ (**II**). Для **I** перечисляются X, R, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}, т. пл. в °С хлоргидрата, иодметилата, иодэтилата: CH_2CH_2, CH_3, 40,0, 208—210/2, 1,4968, 0,9668, 177—178, 168, 184; CH_2CH_2, CH_3CH_2, 48,8,240/4, 1,4913, 1,0372, 210—211, 190, 154; $CH(CH_3)$-CH_2CH_2(A), CH_3, 58,7, 210/3, 1,4845, 1,0158, 185, 201—202, 175; A, CH_3CH_2, 53,0, 216/3, 1,4960, 1,0566,—, 205, 190; $CH_2C(CH_3)_2CH_2$ (Б), CH_3, 50,0, 206—207/3, 1,4882, 1,0258, 184, 213—215, 201—202; Б, CH_3CH_2, 54,0, 216/5, 1,4760, 1,0113, 187, 192,—. Для **II** перечисляются те же показатели: CH_2CH_2, CH_3, 87,1, 192—193/3, 1,5028, 1,0872, 230, 274, 252—253; CH_2CH_2, CH_3CH_2, 85,5, 206—208/3, 1,4963, 1,0434, 214, 224—225, 211—212; A, CH_3, 65,8, 196—198/3, 1,4890, 1,0374, 232—233, —, 208—209; A, CH_3CH_2, 40, 220/3, 1,4890, 1,0103,—, —, —; Б, CH_3, 66, 214 215/3 (т. пл. 58°), —, —, 252, 250—251, 221; Б, CH_3CH_2, 60, 233—234/3 (т. пл. 40°), 1,4860, 0,9824, 204—205, 210, —; $CH(CH_3)CH(CH_3)CH_2$(В), CH_3, 62, 220/3, 1,4920, 1,0220, —, —, —; В, CH_3CH_2, 58, 224—225/3, 1,4865, 1,0011, —, —, —. Сообщение XIII см. РЖХим, 1956, 74857. Е. Ф.

78106. Применение полифосфорной кислоты в качестве конденсирующего агента. II. Ацилирование в ядро фенола и анизола при помощи карбоновых кислот. (Синтезы 4-окси- и 4-метоксиацилофенонов). Накадзава, Мацуура, Кусуда. III. Ацилирование фенолов бензойной и монооксибензойными кислотами. Накадзава, Мацуура, Баба. IV. Ацилирование в ядро пирокатехина, резорцина, резацилофенонов и их метиловых эфиров. Накадзава V. Ацилирование ядра флороглюцина и его метиловых эфиров карбоновыми кислотами. Накадзава, Мацуура. VI. Ацилирование ядра α-нафтола карбоновыми кислотами. Накадзава, Цубоути. (縮合劑としてのポリ燐酸の應用 に關する研究.第2報・カルボン 酸による石炭酸及びアニソールの 核アシル化反應）4-1ヒドロキシ-及び 4-メトキシアシロフエノンの合成），中澤浩一. 松浦信，楠田貞典．第3報.安息香酸及びモノヒドロキシ安息香酸によ るフエノール化合物のアシル化．中澤浩一，松浦信，馬場茂雄，第 4報.カテコール׀レゾルシン׀レズア シロフエノン 及びそれらのメチ ルエーテル類の核アシル化反應． 中澤浩一. 第 5

ХИМ

報. カルボン酸によるフ ロログルシン及びそのメチルエーテル類の核アシル化反應ル . 中澤浩一, 松浦信. 第 6 報, カルボン酸によるα-ナフトールの 核アシル化反應 . 中澤浩一, 坪内幸惠),薬學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1954, **74**, № 5, 495—497, 498—501; № 8, 836—839; № 11, 1254—1255, 1256—1258 (япон.; рез. англ.)

Сообщение II. Смесь 3 *г* C_2H_5COOH, 4 *г* C_6H_5OH (**I**) и 35 *г* полифосфорной к-ты (**II**) нагревают на водяной бане 5 мин., получают *n*-HOC_6H_4COR (**III**) ($R = C_2H_5$), выход 58%, т. пл. 147° (из сп.). Аналогично получены другие **III** (приводятся R, время нагревания в мин., выход в %, т. пл. в °C (из сп.): C_3H_7, 5, 54, 92; C_4H_9, 15, 47, 77, семикарбазон, т. пл. 178° C_5H_{11}, 20, 41, 62, семикарбазон, т. пл. 149°; $C_6H_5CH_2$, 15, 28, 143; $C_6H_5CH_2CH_2$, 15, 27, 74; $C_6H_5CH = CH$, 13, 20, 172. Применяя анизол вместо **I**, получают следующие *n*-$CH_3OC_6H_4COR$ (приводятся R, время нагревания в мин., выход в %, т. пл. в °C или т. кип. в °C/мм, т. пл. семикарбазона в °C): CH_3, 35, 64, 127/10, 195; C_2H_5, 23, 64, 136/11, 173; C_3H_7, 32, 60, 144/9, 176; C_4H_9, 20, 72, 162/12, 158; C_5H_{11}, 20, —, 38 (т. кип. 165/10), 122; $C_6H_5CH_2$, 5, 73, 75, —; *n*-$CH_3OC_6H_4CH_2$, 5, 74, 110, —; $C_6H_5CH_2CH_2$, 10, 50, 97, —; $C_6H_5CH = CH$, 15, 45, 103, —. Исходя из вератрола получен 3,4-$(CH_3O)_2C_6H_3COCH_2$-$C_6H_2(OCH_3)_3$-2,4,6, 5, 55, 143, —.

Сообщение III. Смесь 1,1 *г* *o*-$C_6H_4(OH)_2$, 2,4 *г* C_6H_5COOH и 25 *г* полифосфорной к-ты (**I**) нагревают 30 мин. при ~100°, осадок промывают р-ром $KHCO_3$, получено 1,3 *г* *o*-$HOC_6H_4OCOC_6H_5$, т. пл. 128° (из бзл.). Аналогично получены (указаны исходные фенол и к-та или эфир, продолжительность нагревания в мин., продукт р-ции, т. пл. в °C): 1,3,5-$C_6H_3(OH)_3$, C_6H_5COOH, 30, 1,3,5-$C_6H_3(OCOC_6H_5)_3$, 173; C_6H_5OH, *o*-HOC_6H_4-$COOC_2H_5$ (**II**), 15, *o*-$HOC_6H_4COOC_6H_5$, 40; *n*-$C_6H_4(OH)_2$, **II**, 20, *n*-$C_6H_4(OCOC_6H_4OH$-*o*$)_2$, 147. Из 4 *г* C_6H_5OH, 5,6 *г* *n*-HOC_6H_4COOH (**III**) и 50 *г* **I** через 48 час. получено 2,5 *г* *n*-$HOC_6H_4COOC_6H_5$, т. пл. 175°; при нагревании смеси 30 мин. и промывании р-ром $KHCO_3$ выделено 1,8 *г* (*n*-$HOC_6H_4)_2CO$ (**IV**), т. пл. 207°. Из 0,7 *г* **IV**, 3 *мл* $(CH_3)_2SO_4$ и 3 *мл* 30%-ного NaOH получено 0,2 *г* (*n*-$CH_3OC_6H_4)_2CO$ (**V**), т. пл. 143°. К 1,1 *г* $C_6H_5OCH_3$ и 2 *г* $AlCl_3$ в 10 *мл* $C_6H_5NO_2$ прибавляют 1,7 *г* *n*-$CH_3OC_6H_4COCl$ в 5 *мл* $C_6H_5NO_2$, через ~12 час. разлагают разб. HCl, остаток после отгонки с паром— 1,7 *г* **V**. Нагреванием 1,1 *г* $C_6H_5OCH_3$, *n*-$CH_3OC_6H_4COOH$ (**VI**) и 15 *г* **I** получено 2 *г* **V**. Из 10 *г* C_6H_5OH, 10 *г* **VI** и 100 *г* **I** через 24 часа после промывания р-ром $KHCO_3$ получено 7,2 *г* *n*-$CH_3OC_6H_4COOC_6H_5$ (**VII**), т. пл. 76° (из сп.). Смесь 3 *г* C_6H_5OH, 3 *г* **VI** и 35 *г* **I** нагревают 5 мин., прибавляют воду, 5%-ным KOH извлечено 1,3 *г* *n*-$HOC_6H_4COC_6H_4OCH_3$-*n* (**VIII**), т. пл. 151°, кроме того, выделено 1,5 *г* не растворимого в KOH **VII**; при нагревании смеси 30 мин. получено 2,5 *г* **VIII** и 0,3 *г* не растворимого в KOH 4-$CH_3OC_6H_4COC_6H_4OR$-4 (**IX**, R = *n*-$CH_3OC_6H_4$), т. пл. 147° (из сп.). Нагревают 2,3 *г* **VII** и 20 *г* **I** 30 мин., после обычной обработки получено 1 *г* **VIII** и 0,3 *г* **IX**. Нагревают 1,1 *г* $C_6H_5OCH_3$, 1,4 *г* **III** и 15 *г* **I** 20 мин., выделено 0,6 *г* **VIII**. К 0,4 *г* **IX** в 2 *мл* конц. H_2SO_4 через 10 мин. прибавляют воду и отделяют 0,2 *г* **VIII**. Нагревают 15 мин. 0,6 *г* **VIII**, 0,58 *г* *n*-$CH_3OC_6H_4COCl$ и 5 *мл* C_5H_5N, выделено 0,7 *г* **IX**. Нагреванием 20 мин. 0,8 *г* **VI**, 1,1 *г* **VIII** и 15 *г* **I** получено 0,5 *г* **IX**. Из 1,5 *г* *n*-$HOC_6H_4COOCH_3$, 1,5 *г* **VI** и 20 *г* **I** через 48 час. выделено 1,5 *г* 4-(*n*-CH_3OC_6-$H_4COO)C_6H_4COOCH_3$ (**X**), т. пл. 148° (из сп.). Нагревают 15 мин. 0,8 *г* *n*-$HOC_6H_4COOCH_3$, 1 *г* *n*-$CH_3OC_6H_4$-$COCl$ и 5 *мл* C_5H_5N, получено 1,2 *г* **X**. Из 1,1 *г* *o*-$C_6H_4(OH)_2$, 3 *г* **VI** и 30 *г* **I** через 48 час. выделено 1 *г* *o*-$HOC_6H_4OOCC_6H_4OCH_3$-*n*, т. пл. 133° (из бзл. и разб. сп.). Нагревают 1,1 *г* гидрохинона, 3 *г* **VI** и 30 *г* **I** 20 мин., выделено 1,8 *г* 4-(*n*-$CH_3OC_6H_4COO)_2C_6H_4$, т. пл. 212° (из лед. CH_3COOH). Из 1,1 *г* резорцина, 3 *г* **VI** и 30 *г* **I** через 48 час. выделено 1,2 *г* 3-(*n*-$CH_3OC_6H_4COO)_2C_6H_4$, т. пл. 134° (из сп.). 12,2 *г* фенола и 12,2 *г* C_6H_5COOH нагревают 10 мин., 5%-ным NaOH извлекают 0,9 *г* *n*-$HOC_6H_4COC_6H_5$ (**XI**), т. пл. 132°. Кроме того, выделено 18,2 *г* не растворимого в NaOH $C_6H_5COOC_6H_5$ (**XII**), т. пл. 70°. Из 0,3 *г* **XI**, 3 *мл* $(CH_3)_2SO_4$ и 30%-ного NaOH получено 0,25 *г* *n*-$CH_3OC_6H_4COC_6H_5$ (**XIII**), т. пл. 64°. К 5,4 *г* анизола, 8 *г* $AlCl_3$ и 30 *мл* CS_2 прибавляют по каплям 7 *мл* C_6H_5COCl, после нагревания и прибавления разб. HCl получено 4 *г* **XIII**. Нагревают 30 мин. 2,2 *г* анизола, 2,4 *г* C_6H_5COOH и 30 *г* **I**, после промывания р-ром K_2CO_3 получено 2,6 *г* **XIII**. 5 *г* **XII** и 30 *г* **I** нагревают 30 мин., 5%-ным NaOH извлечено 0,3 *г* **XI**, т. пл. 133°.

Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 12, 8182. K. Kitsuta.

Сообщение IV. Пирокатехин (**I**), резорцин (**II**) и их метиловые эфиры легко ацилируются в ядро уксусной и пропионовой к-тами в присутствии полифосфорной кислоты при нагревании при ~100° в течение 10—20 мин. **I**, гваякол, вератрол превращается соответственно в ацил-**I**, ацилованилон, ациловератрон. **II** и его моно- и диметиловый эфиры образуют резацилофеноны и соответствующие метиловые эфиры. Резацилофеноны образуют 4,6-диацил-**II**, а 4-метиловый эфир резацилофенона — монометиловый эфир 4,6-диацил-**II**. Ацилирование в ядро 2-метилового эфира резацилофенона затруднено, а его диметиловый эфир не поддается ацилированию. Описаны следующие новые соединения: пропpiованилон, т. кип. 162—168°/11 *мм*, диметиловый эфир резпропиофенона, т. пл. 78°; 4-ацетил-6-пропионил-**II**, т. пл. 122°; 1-метиловый эфир 4-ацетил-6-пропионил-**II**, т. пл. 92°; 3-метиловый эфир 4-ацетил-6-пропионил-**II**, т. пл. 129°; монометиловый эфир 4,6-дипропионил-**II**, т. пл. 127°. О. М.

Сообщение V. Проведено ацилирование 1,3,5-$(HO)_3C_6H_3$ (**I**), его монометилового (**II**), диметилового (**III**) и триметилового (**IV**) эфиров уксусной (**V**) и пропионовой (**VI**) к-тами в присутствии полифосфорной к-ты $H(PO_3H)_nOH$ ($n = 2{,}5$). 0,63 *г* **I**, 0,9 *г* **V** и 10 *г* **VII** нагревают 10 мин. при 100°, получают 0,15 *г* 2,4,6-$(RCO)_3C_6(OH)_3$-1,3,5 (**VIII**) ($R = CH_3$), т. пл. 154° (из сп.). Аналогично из 0,63 *г* **I**, 1,1 *г* **VI** и 10 *г* **VII** получают 0,3 *г* **VIII** ($R = C_2H_5$), т. пл. 143°, из 0,7 *г* **II**, 0,9 *г* **V** и 15 *г* **VII** — 0,5 *г* 2,4,6-$(CH_3CO)_3$-**II**, т. пл. 109°; из 0,7 *г* **II**, 1,1 *г* **V** и 15 *г* **VII** — 0,5 *г* 2,4,6-$(C_2H_5CO)_3$-**II**, т. пл. 104°. 0,77 *г* **III**, 1 *г* **V** и 15 *г* **VII** нагревают 15 мин. при 100°, получают 0,6 *г* 2,4-диацетил-3,5-диметоксифенола, т. пл. 126°; аналогично из 0.77 *г* **III** и 1 *г* **VI** получают 2,4-дипропионил-3,5-диметоксифенол, т. пл. 101°. 0,84 *г* **IV**, 1 *г* **V** и 10 *г* **VII** дают 0,8 *г* 2,4,6-$(CH_3CO)_3$-**IV**, т. пл. 102°, а 0,84 *г* **IV**, 1 *г* **VI** и 10 *г* **VII** — 0,6 *г* 2,4,6-$(C_2H_5CO)_3$-**IV**, т. пл. 81°. Е. Ф.

Сообщение VI. $C_{10}H_7OH$-1 (**I**) ацилируется карбоновыми к-тами (1 моль) в присутствии полифосфорной к-ты (**II**) главным образом в положение 2. Эфиры **I** легко ацилируются с образованием 2- и 4-ацилнафтолов-1. В случае **I** и их эфиров при использовании к-т с числом С-атомов большим 3 выходы уменьшаются и вместе с этим увеличивается относительное кол-во 2-ацилнафтолов. $C_{10}H_7OCOC_5H_{11}$ не реагирует в этих условиях. **I** и RCOOH (по 0,015 моля) нагревают 15 мин. при 100° с 20—30 *г* **II**, обрабатывают водой, отфильтровывают, промывают водой, извлекают петр. эфиром 2-$RCOC_{10}$-H_6OH-1 (**III**), из нерастворимого остатка получают 4-$RCOC_{10}H_6OH$ (**IV**) (даны R, т. пл. в °C и выход в % **III**, т. пл. в °C (из бзл.) и выход в % **IV**): CH_3, 96, 37, 195, 32; C_2H_5, 86, 42, 185, 1; C_3H_7, 87, 72, 164, 3; C_4H_9, 79, 53, —, следы; C_5H_{11}, 64, 46, —, 0. **I** с 2 молями лед. CH_3COOH дают 2,4-$CH_3COC_{10}H_5OH$-1, т. пл. 140°, который получают также из **III** ($R = CH_3$) или **IV**

(R = CH_3). 0,75 *г* **III** (R = CH_3), 0,5 *г* C_2H_5COOH и 10 *г* **II** нагревают 15 мин., получают 0,25 *г* 2,4-(CH_3CO) (C_2H_5CO) $C_{10}H_4OH$-1, т. пл. 119°. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 74884. Е. Ф.

78107. Исследование реакций замещения галогена в α-галогенкарбонильных соединениях. V. Реакции α-бромбензилметилкетона с солями триметилуксусной и салициловой кислот. В е к с л е р В. И. Ж. общ. химии, 1955, 25 № 8, 1586—1589

При р-ции $C_6H_5CHBr\ COCH_3$ (**I**) с $(CH_3)_3CCOOK$ (**II**) получается главным образом $C_6H_5CH(COCH_3)OOCC(CH_3)_3$ (**III**) с незначительной примесью изомерного продукта перегруппировки $C_6H_5COCH(CH_3)OCOC(CH_3)_3$ (**IV**). Строение **III** подтверждено УФ-спектром, строение **IV** — встречным синтезом из $C_6H_5COCHBrCH_3$ (**V**) и **II**. При р-ции **I** с *о*-HOC_6H_4COONa (**VI**) образуется только $C_6H_5CH(COCH_3)$-$OOCC_6H_4OH$-*о* (**VII**). Сделан вывод, что направление р-ции **I** с солями к-т зависит не от силы к-ты (ср. Темникова Т. И., Ж. общ. химии, 1938, **8**, 1022), а от их строения, в частности от пространственных факторов. К р-ру 15,5 *г* **II** в 100 *мл* абс. спирта добавляют 17 *г* **I**, нагревают 30 мин., после отгонки р-рителя из фильтрата и прибавления воды выпал **III**, выход 10,2 *г*, т. пл. 73,5—74° (из бзн.). Нагреванием 9 *г* **V** и 9 *г* **II** в 50 *мл* абс. спирта после обычной обработки получено 1,5 *г* **IV**, т. кип. 132—142°/5 *мм*, т. пл. 36—37° (из петр. эф.). Из 25 *г* **I** и 25 *г* **VI** в 100 *мл* абс. спирта после нагревания 5 час. и обычной обработки получен **VII**, т. пл. 123,5—124° (из сп.). Нагревают 3,5 *г* **VI** и 2,5 *г* **V** в абс. спирте 10 час., выделяют C_6H_5COCH-$(CH_3)OCOC_6H_4OH$-*о*, т. пл. 77—78° (из сп.). Я. К.

78108. Перегруппировка гидразонов в амидины. II. О некоторых новых примерах применимости перегруппировки у производных *п*-толилгидразина. Р о б е в С т., Докл. Болгар. АН, 1955, 8, № 2, 29—32 (рез. нем.)

В продолжение работы (РЖХим, 1955, 40110; 1956, 32431) о перегруппировке альдегидгидразонов ароматич. ряда из $ArCH{=}NNHC_6H_4CH_3$-*п* (**Ia — в**) (здесь и далее **а** Ar=C_6H_5; **б** Ar=$CH_2O_2C_6H_3$; **в** A=β-нафтил) получены $ArC(NH_2){=}NC_6H_4CH_3$-*п* (**IIa—в**). Из *п*-$CH_3C_6H_4NHNH_2 \cdot HCl$ и бензальдегида, пипероналя или β-нафтальдегида в присутствии CH_3COONa получены соответственно **Ia**, т. пл. 124—125° (из водн. сп.), **Iб**, т. пл. 120—121° (из сп.), и **Iв**, т. пл. 204—206° (из пиридина-сп.). 0,01 моля **Ia** и 0,0075 моля $NaNH_2$ в 50 *мл* ксилола нагревают, перемешивая 1 час при 140—150°, прибавляют 50 *мл* воды, сливают воду, извлекают **IIa** 50 *мл* 5%-ной HCl; подщелачиванием получен **IIa**, выход 61%, т. пл. 98—99° (из водн. сп.), слабо растворим в воде. Из **Iб** в присутствии $NaNH_2$ при аналогичной обработке получен **IIб**, выход 54%, т. пл. 140—143° (из сп.), и из **Iв** получен **IIв**, выход 37%, т. пл. 188—189°. Р. С.

78109. Лактоны. Часть I. Новый метод превращения фталидов во фталальдегидокислоты. Б л е р, Б р а у н, Н ь ю б о л д (Lactones. Part I. A novel method for the conversion of phthalides into phthalaldehydic acids. B l a i r J o h n, B r o w n J. J., N e w b o l d G. T.) J. Chem. Soc., 1955, March, 708—712 (англ.)

Фталид (**I**) и замещ. **I** при действии $(CH_3)_2NH$ переводят в соответствующие *о*-оксиметил-N, N-диметилбензамиды (**II**), окислением которых при помощи CrO_3 и последующим гидролизом разб. HCl получают фталальдегидокислоты (**III**). Разработан метод окисления (метод А): 1 ч. **II** в 20 ч. лед. CH_3COOH обрабатывают при ~ 20° р-ром 1 ч. H_2CrO_4 в 1 ч. воды, добавляют 20 ч. лед. CH_3COOH, перемешивают еще 5 мин., разбавляют 100 ч. воды и экстрагируют $CHCl_3$. К 2 *г* меконина (**IV**) в 120 *мл* спирта прибавляют 50 *мл* $(CH_3)_2NH$, через 2 суток упаривают при < 35°, получают 89% 6-оксиметил-2,3-диметокси-N, N-диметилбензамида (**V**), т. пл. 93—95° (из этилацетата + петр. эф.); ацетат **V**, т. пл. 63—64° (из петр. эф.). При 170—180° **V** дает 85% **IV**; кипячение **V** с 3 н. HCl (30 мин.) или с 3 н. NaOH также приводит к **IV**. 1 *г* **V** окисляют по методу А, получают 46% опиановой к-ты (**VI**). 2 *г* **I** в 10 *мл* спирта нагревают с 20 *мл* $(CH_3)_2NH$ в автоклаве 4 часа при 130°; после окисления и гидролиза выделено 20% *о*-CHO-C_6H_4COOH (из бзл.-петр. эф.). Аналогично получены другие **III** (даны заместители в **I** и в соответствующей **III**, т. пл. в °С **III**): 5,6-$(CH_3O)_2$, 4,5-$(CH_3O)_2$, 185—187 (из воды); 4-CH_3O, 3-CH_3O (**IIIa**), 155—157 (из бзл. + петр. эф.); pK_a 5,57; 6-CH_3O-5-CH_3, 5-CH_3O-4-CH_3 (**IIIб**), 162—163 (из бзл.); 5,6,7-$(CH_3O)_3$, 4,5,6-$(CH_3O)_3$ (**IIIв**), 137—138 (из бзл. + петр. эф.). Из 5 *г* 2-амино-3-метоксибензойной к-ты по Зандмейеру получают 4 *г* цианокислоты, при омылении которой КОН получают 3,5 *г* неочищ. 3-метоксифталевой к-ты (**VII**), т. пл. 169—171° (из этилацетата + + петр. эф.). При нагревании 2 *г* неочищ. **VII** 10 мин. (180—185°/760 *мм* и 160—170°/10^{-3} *мм*) получают 1,8 *г* 3-метоксифталевого ангидрида (**VIII**), т. пл. 159—160°. 4,4 *г* **VIII**, 13 *мл* лед. CH_3COOH, 13 *мл* HCl. (*d* 1,16) и 11 *г* Zn-пыли кипятят 6 час.; через ~ 12 час. (при ~ 20°) нейтрализуют водн. р-ром Na_2CO_3, извлекают $CHCl_3$, сушат, упаривают в вакууме, остаток (3,8 *г*) кипятят 2,5 часа с 100 *мл* HBr (*d* 1,46—1,49) в атмосфере CO_2, упаривают в вакууме, растворяют в воде, кипятят с животным углем, снова упаривают в вакууме досуха, получают 7-оксифталид (**IX**), т. пл. 134—136° (возгонка при 130—140°/10^{-3} *мм*; из этилацетата + петр. эф.). 7-метоксифталид (**X**) получают двумя методами: 1) 5 *г* 2-амино-3-метоксибензойной к-ты восстанавливают 8 *г* $LiAlH_4$ в 250 *мл* эфира (РЖХим, 1953, 6413); 3,5 *г* полученного аминоспирта превращают по Зандмейеру в соответствующую цианокислоту в виде масла (700 *мг*), которое кипятят 2 часа с 20 *мл* 10%-ного КОН, извлекают $CHCl_3$ 100 *мг* **X**, т. пл. 107—109° (из этилацетата + петр. эф.); 2) 650 *мг* **IX** метилируют CH_2N_2 (из 6 *г* нитрозометилмочевины), получают 570 *мг* **X**. 120 *мг* **X** в 10 *мл* спирта охлаждают до 0°, обрабатывают 10 *мл* $(CH_3)_2NH$ и выдерживают 3 суток при ~ 20°, р-ритель отгоняют при < 35°; получают 140 *мг* 2-метокси-6-оксиметил-N,N-диметилбензамида, т. пл. 120—121° (из этилацетата + петр. эф.). 100 *мг* последнего окисляют по методу А, получают 50 *мг* гидрата 6-метоксифталальдегидокислоты (**XI**), т. пл. 151—153°, pK_a 5,13; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 250—252° (разл.; из сп.). Р-р 5 *г* **I** в 100 *мл* спирта с 200 *мл* жидкого NH_3 выдерживают ~ 12 час. при ~ 20°, получают *о*-оксиметилбензамид (**XII**), выход 75%, т. пл. 149—150° (из этилацетата + петр. эф.). 500 *мг* **XII** окисляют по методу А; выделен фталимид, выход 70%. К 5 *г* **IV** в 300 *мл* спирта медленно с перемешиванием прибавляют 200 *мл* жидкого NH_3, через ~ 12 час. (~ 20°), после отгонки р-рителя извлекают горячим C_6H_6; получено 3,5 *г* 2,3-диметокси-6-оксиметилбензамида (**XIII**), т. пл. 140—142° (из этилацетата + петр. эф.); ацетат **XIII**, т. пл. 159—160° (из бзл. + петр. эф.). 250 *мг* **XIII** окисляют по методу А, выделяют 100 *мг* гемипинимида, т. пл. 225—227° (из сп.). Приведены УФ-спектры **V**, **VI**, **VII**, **IX**, **X**, **XI**, **XIII**, ацетатов **V** и **XIII**, гемипинимида и **IIIa, б, в.** О. Т.

78110. Использование побочных продуктов производства гексахлорциклогексана. Монометоксилирование 2,4,5-трихлорнитробензола. К о н и с и, Г о н (ВНС 副生物の利用研究. 第1報. 2, 4, 5-ートリクロロニトロベンゼンのモノメトキシ化に就いて. 五井満寛, 小西謙三), 有機合成化學協會誌, Юки госэй кагаку кёкайси, J. Soc. Organ. Synth. Chem., Japan 1954, **12**, № 5, 189—191 (япон.)

2,4,5-трихлорнитробензол (**I**) реагирует с CH_3OH в присутствии NaOH, образуя 2,5-дихлор-4-нитроанизол (**II**) и 4,5-дихлор-2-нитроанизол (**III**) в отношении 5 : 4; так как **II** и **III** трудно разделить кристаллизацией, полученную смесь восстанавливают до 2,5-дихлор-*п*-анизидина (**IV**) и 4,5-дихлор-*о*-анизидина (**V**) и разделяют **IV** и **V** в виде ацетильных производных. Строение **III** подтверждено встречным синтезом по схеме: *о*-дихлорбензол (**VI**) → 1,2-

XUM

дихлор-4,5-динитробензол (**VII**) → **III**. Строение **II** подтверждено превращением в **IV**, деметилированием **IV** до 2,5-дихлор-*n*-аминофенола (**VIII**) и окислением **VIII** в 2,5-дихлорбензохинон (**IX**). Смесь 0,2 моля **I** в 200 *мл* CH_3OH и 0,22 моля NaOH в 100 *мл* CH_3OH кипятят 3 часа, фильтруют, разбавляют водой, получают 25 *г* смеси **II** и **III**, из маточного р-ра после упаривания до 1/5 объема выделяют еще 15,5 *г* смеси **II** и **III**; кристаллизацией первой порции (25 *г*) кристаллов из CH_3OH выделяют чистый **II**, т. пл. 99°. К 11,1 *г* **II**, 12 *г* Sn и 40 *мл* воды при 40—50° за 30 мин. добавляют 40 *мл* конц. HCl, перемешивают 30 мин., фильтруют, подщелачивают 25%-ным NaOH, получают 8,6 *г* **IV**, т пл. 77,5° (из 60%-ного CH_3OH), действием на **IV** $(CH_3CO)_2O$ получают моноацетильное производное (**X**), т. пл. 189—190°. 5,3 *г* **IV** кипятят с HJ (*d* 1,7) 5 час., получают 4 *г* **VIII**, т. пл. 175—176° (из CH_3OH). 2 *г* **VIII** окисляют в 20 *мл* конц. H_2SO_4 + 80 *мл* воды посредством 3,5 *г* $K_2Cr_2O_7$, отгоняют с водным паром 1,2 *г* **IX**, т. пл. 158—160°. 20 *г* **VI** нитруют при 90° смесью 100 *г* HNO_3 (*d* 1,50) и 200 *г* конц. H_2SO_4, получают 1 *г* **VII**; последний кипятят с 10 *мл* CH_3OH и 5,4 *мл* р-ра CH_3ONa в CH_3OH (0,0018 *г/мл*), выливают в воду, получают 0,6 *г* **III**, т. пл. 86° (из 60%-ного CH_3OH). **III** восстанавливают посредством $SnCl_2$ в HCl (кратковременное нагревание), получают 0,4 *г* **V**, т. пл. 91° (из CH_3OH); моноацетильное производное (**XI**), т. пл. 137—138°. Смесь **II**+**III** восстанавливают посредством Sn аналогично **II**, полученную смесь **IV** и **V** ацетилируют посредством $(CH_3CO)_2O$ (нагревание в C_6H_6 30 мин.), **X** и **XI** разделяют кристаллизацией из C_6H_6.
Л. Я.

78111. Нитрование диметилового эфира гидрохинона. Кананива, Кананива (Hydroquinone dimethylether のニトロ化. 金庭延慶, 金庭照子), 金澤大學薬學部研究年報, Канадзава дайгаку якугакубу кэнкю нэмпо, Annual Rept Fac. Pharmacy Kanazawa Univ., 1955, **5**, 63—65 (япон.; рез. англ.)

При нитровании *n*-$CH_3OC_6H_4OCH_3$ образуется смесь диметиловых эфиров 2,5-(**I**) и 2,3-динитрохинона (**II**) в соотношении ~ 1 : 2. Приведены данные о т-ре плавления смесей чистых **I** и **II**.
Я. К.

78112. Строение веществ, влияющих на вегетативный отдел нервной системы II. Аминовинилкетоны. Хейгер, Ханкер (The structure of substances which affect the autonomic nervous system. II. Aminovinyl ketones. Hager George P., Hanker Jacob S.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1955, **44**, № 3, 138—141 (англ.)

Исходя из арил-β-оксивинилкетонов (**I**)' синтезированы аминовинилкетоны *n*-$RC_6H_4COCH{=}CHNR_2'$ (**II**) по схеме: *n*-$RC_6H_4COCH = CHONa + R''COCl$ → *n*-$RC_6H_4COCH{=}CHOCOR''$ (**III**) → **II**. К суспензии C_2H_5ONa (из 23 *г* Na) в эфире добавляют 1 моль ацетофенона и 74 *г* $HCOOC_2H_5$, охлаждают и отфильтровывают $C_6H_5COCH{=}CHONa$, выход 80—90%. Аналогично получают Na-соли других **I**. К суспензии Na-соли **I** в 50 *мл* диоксана добавляют эквимолярное кол-во $R''COCl$ (или 2 *экв* $(CH_3CO)_2O$ в случае получения ацетатов **I**). По окончании экзотермич. р-ции добавляют 500 *мл* воды и отделяют **III** (указаны R, R″, выход в %, т. пл. в °C (из CH_3OH или петр. эф.)): H, CH_3 (**IIIa**), 90, 69—70; CH_3O, CH_3 (**IIIб**), 84, 97—98; H, CH_2Cl (**IIIв**), 41, 100,5—101,5; гидрохлорид **IIIв**, т. пл. 88,5—89°; CH_3O, CH_2Cl (**IIIг**), 69, 125—126, гидрохлорид **IIIг**, т. пл. 88,5—89°; H, CH_2CH_2Cl (**IIIд**) 69, 58—58,5; CH_3O, CH_2CH_2Cl (**IIIe**), 51, 79—80; **III** (R=H, R″=$CHBrCH_3$) и **III** (R=CH_3O, R″=$CHBrCH_3$) неустойчивые жидкости. К р-ру 0,1 моля **IIIa** в 75 *мл* эфира добавляют при охлаждении 0,2 моля диэтиламина, кипятят 30 мин. и обрабатывают HCl (газом), получают хлоргидрат (ХГ) **II** (R=H, R′=C_2H_5 (**IIa**), выход 61%, т. пл. 128—131° (из абс. сп.+ эф.); основание, т. пл. 53° (из петр. эф.). Из **III** в или **IIIд** получают ХГ **IIa** с выходом 75 и 67% соответственно. Аналогично синтезируют из **IIIa** ХГ **II** (R=H, R′=CH_3), т. пл. 165—169° (из абс. сп.+ + эф.), из **IIIб** (**IIIг** или **IIIe**) — ХГ **II** (R=CH_3O, R′-C_2H_5), выход 53, 59 и 61% соответственно, т. пл. 135—139°. К р-ру 4,42 *г* **IIIб** в 20 *мл* диоксана добавляют при 20° 3,4 *г* пиперидина, по окончании р-ции добавляют лигроин, выделившееся масло растворяют в спирт. р-ре HCl (газа) и эфиром осаждают ХГ **II** (R=CH_3O, NR'_2=$C_5H_{10}N$), выход 27%, т. пл. 191—195° (из абс. сп.+ эф.). Р-р 4,42 *г* **IIIб** в 50 *мл* CH_3OH обрабатывают при охлаждении морфолином (3,48 *г*); по окончании р-ции добавляют воду, выделившееся масло обрабатывают спирт. р-ром HCl и получают ХГ **II** (R=CH_3O, NR'_2=морфолинил), выход 39%, т. пл. 112—115° (из абс. сп.+ эф.). К р-ру 22,1 *г* **IIIб** в 100 *мл* спирта добавляют при охлаждении 24,6 *г* *n*-анизидина, перекристаллизацией из спирта выделяют **II** (R=CH_3O, NR'_2=4-$CH_3OC_6H_4NH$), выход 52%, т. пл. 184—185°. Аналогично из **IIIa** и анилина синтезируют **II** (R=H, NR'_2=C_6H_5NH), т. пл. 139—140°, а из **IIIa** и *n*-фенетидина получают **II** (R=H, NR'_2=4-$C_2H_5OC_6H_4NH$), т. пл. 150—151°. 22,1 *г* **IIIб** и 9,4 *г* 2-аминопиридина в 100 *мл* CH_3OH нагревают до кипения, продукт р-ции растворяют в спирт. р-ре HCl (газа) и эфиром осаждают ди-ХГ **II** (R=CH_3O, NR'_2=пиридиламино-2), выход 13%, т. пл. 135—139° (из абс. сп.+ эф.). К р-ру 9,5 *г* **IIIa** в 60 *мл* CH_3OH добавляют при охлаждении 4,5 *г* этилендиамина. По окончании р-ции выпадает N,N′-*бис*-(бензоилвинил)-этилендиамин, выход 39%, т. пл 143—144° (из CH_3OH). Аналогично **IIIб** превращают в N,N′-*бис*-(*n*-анизоилвинил)-этилендиамин, выход 59%, т. пл. 218—219° (из этилацетата). Сообщение I см. РЖХим, 1953, 9015
Л. Б.

78113. Затрудненное вращение в ариламинах. XVIII. Расщепление N-карбоксиметил-N-метил-3-броммезидина. Адамс, Бломстром, Сундстром (Restricted rotation in aryl amines. XVIII. Resolution of N-carboxymethyl-N-methyl-3-bromomesidine. Adams Roger, Blomstrom Dale C., Sundstrom K. V. Y.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 21, 5478—5479 (англ.)

Действием $BrCH_2COOC_2H_5$ (**I**) на N-метил-3-броммезидин (**II**) с последующим омылением продуктов р-ции получен N-карбоксиметил-N-метил-3-броммезидин (**III**). Из **III** и цинхонидина (**IV**) образуется лишь одна соль, что указывает на мутаротацию. Нагревают 18 час. 20 *г* **II** и 8 *г* **I** в 270 *мл* 75%-ного спирта, прибавляют р-р 20 *г* NaOH в 30 *мл* воды, нагревают еще 2,5 часа, после отгонки 175 *мл* спирта, добавления 250 *мл* воды и экстрагирования непрореагировавшего **II** эфиром, подкислением водн. р-ра выделен **III**, выход 92%, т. пл. 107—108° (из лигр.). Р-р 3,1 *г* **III** и 3,20 *г* **IV** в ~ 100 *мл* $CHCl_3$ упаривают до ~10 *мл*, растворяют при нагревании в 150 *мл* ацетона, при охлаждении выделяется постепенно соль **III** с **IV**, выход 90%, т. пл. 156—158°, $[\alpha]^{33}D$ ~ — 56 до —58°. При обработке соли 20%-ной HCl выделена *d*-**III**, т. пл. 104—104,5°, полупериод рацемизации в кипящем CH_3COOCH_3 (57°) 0,47 часа. Сообщение XVII, см. РЖХим, 1956, 32333.
Я. К.

78114. Получение некоторых 1-(*м*-оксифенил)-2-алкиламиноэтанолов. Гото (数種の 1-(*m*-Hydroxyphenyl)-2-alkylaminoethanol の合成. 後藤俊夫), 薬學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1954, **74**, № 3, 318—319 (япон.)

Смесь 28 *мл* 40%-ного р-ра амина и 28 *мл* *изо*-C_3H_7OH обрабатывают 18 *г* *м*-$CH_3COOC_6H_4COCH_2Br$ при 0°, нагревают 10 мин. при 40°, подкисляют HCl, упаривают досуха, добавляют 150 *мл* ацетона, отфильтровывают хлоргидрат *м*-$HOC_6H_4COCH_2R$ (**I**), перекристаллизовывают из спирта, R=C_2H_5NH, т. пл. 212—215° (разл.); C_3H_7NH, т. пл. 208—210°; *изо*-C_4H_9NH, т. пл. 215—217° (разл.); N-пиперидил, т. пл. 220—225°; $(C_2H_5)_2N$, т. пл. 173—175°; аналогично получен 1-(*м*-оксибензоилметил)-пиридиний-бромид, т. пл. 218—219°. 1 *г* в 5 *мл* воды обрабатывают при 0° 10%-ным NaOH, добавляют 12 *мг* $NaBH_4$, оставляют

на 12 час. при ~ 20°, подкисляют HCl, упаривают в вакууме, остаток растворяют в 5 *мл* спирта, отгоняют спирт, р-р остатка в 5 *мл* воды подщелачивают NH_4OH, получают *м*-$HOC_6H_4CH(OH)CH_2R$, $R=C_2H_5NH$, т. пл. 142—143,5°, C_3H_7NH, пикрат, т. пл. 149—151; *изо*-C_4H_9NH, пикрат, т. пл. 138—140°; пиперидил, т. пл. 84—87°; $(C_2H_5)_2N$, пикрат, т. пл. 259—260° (разл.). 1-[2-(*м*-оксифенил)-2-оксиэтил]-пиридинийбромид, т. пл. 244—245°.

Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 6, 3960. К. Kitsuta.

78115. Реакция производных гидразина. IV. Новый синтез бензилгидразина. Грандберг И. И., Кост А. Н., Вестн. Моск. ун-та, 1955, № 12, 119—120

Натрийенолят изопропилиденацетилгидразина (**I**) реагирует с $C_6H_5CH_2Cl$ (**II**) с образованием хлоргидрата бензилгидразина (**III**). 0,22 моля **I**, 50 *мл* ксилола и 0,2 моля **II** нагревают 40 мин., фильтрат упаривают с 150 *мл* конц. HCl, прибавляют 100 *мл* спирта, к фильтрату, упаренному до 50 *мл*, добавляют 250 *мл* эфира и отделяют **III**, выход 75,6%. Сообщение III см. РЖХим, 1956, 78166. Я. К.

78116 Синтез 5-оксикинуренина. Такахаси (5-Hydroxykynurenine の合成. 高橋等), 生化學, Сэйкагаку, J. Japan Biochem. Soc., 1954, **25**, № 6, 436—440 (япон.)

Синтезирован 5-оксикинуренин (**I**). 100 *г* *м*-крезола в 100 *г* лед. CH_3COOH вводят постепенно при т-ре от —5 до —8° в смесь 150 *г* HNO_3 (*d* 1,42) и 290 *мл* лед. CH_3COOH, перемешивают 1 час, выливают на 1,5 *кг* льда, на другой день перегонкой с паром выделяют 45 *г* 4-NO_2-3-HOC_6H_3-CH_3, в остатке получают 48 *г* 6-NO_2-3-$HOC_6H_3CH_3$ (**II**), т. пл. 127° (из бзл.). К р-ру 9 *г* Na в 100 *мл* CH_3OH добавляют р-р 30 *г* **II** в 50 *мл* CH_3OH, перемешивают 1 час, нагревают до кипения, добавляют 50 *г* $(CH_3)_2SO_4$, кипятят 1 час, отгоняют р-ритель, добавляют 200 *мл* воды, получают 26,5 *г* 6-NO_2-3-$CH_3OC_6H_3CH_3$ (**III**), т. пл. 54° (из лигр.). 10 *г* **III** в 1,5 *л* воды окисляют нагреванием с 50 *г* $KMnO_4$ (10 час.), получают 5 *г* 6-NO_2-3-$CH_3OC_6H_3COOH$ (**IV**), т. пл. 132° (из сп.); моногидрат, т. пл. 98°. 6,6 *г* **IV** кипятят с 10 *мл* $SOCl_2$, отгоняют избыток $SOCl_2$, получают хлорангидрид **IV** (**V**), т. пл. 34°. К 0,95 *г* Mg (активирован 0,5 *мл* CCl_4 и 0,9 *мл* абс. сп.) добавляют 10,5 *мл* C_6H_5Cl и 6,3 *г* малонового эфира (**VI**) в 6 *мл* C_6H_5Cl и 4,5 *мл* абс. спирта, нагревают (65—85°) до растворения Mg, добавляют понемногу **V** (из 6,6 *г* **IV**) в 10,5 *мл* C_6H_5Cl, нагревают 30 мин., разлагают 3 *мл* конц. H_2SO_4 + 21 *мл* воды, из органич. слоя удаляют р-ритель, добавляют 12 *мл* CH_3COOH, 1,5 *мл* конц. HCl и 9 *мл* воды, кипятят 5 час., добавляют 4 *мл* воды, получают 4,8 *г* 6-NO_2-3-$CH_3OC_6H_3$-$COCH_3$ (**VII**), т. пл. 67°. 4,8 *г* **VII** в 35 *мл* CH_3COOH бромируют 4 *г* Br_2 в 12 *мл* CH_3COOH при 50—55°, перемешивают 15 мин., выливают в воду, получают 6 *г* 6-NO_2-3-$CH_3OC_6H_3COCH_2Br$ (**VIII**), т. пл. 90° (из лигр.). К р-ру 0,38 *г* Na в 20 *мл* абс. спирта добавляют 3,9 *г* $CH_3CONHCH$-$(COOC_2H_5)_2$ (**IX**) и при охлаждении 4 *г* **VIII**, на другой день охлаждают (от —5 до —3°). Через 5 час. получают 2,3 *г* диэтилового эфира ацетиламино-6-нитро-3-метоксифенацилмалоновой к-ты (**X**), т. пл. 145° (из этилацетата). 9 *г* **X** нагревают при 90° (4 часа) с 18 *мл* лед. CH_3COOH и 18 *мл* конц. HCl, получают 3,6 *г* хлоргидрата 6-нитро-3-метоксифенацилглицина (**XI**), т. пл. 199°. 915 *мг* **XI** гидрируют в 6 *мл* н. H_2SO_4 (или 11 *мл* 0,25 н. H_2SO_4) в присутствии PdO_2 при обычных условиях, получают 81 *мг* сульфата 5-метоксикинуренина (**XII**), т. пл. 191°. 1,3 *г* **XII** кипятят с 42%-ной HBr 10 час., получают 830 *мг* сульфата **I**, т. пл. 250°, $\lambda_{макс}$ (при pH 4,8) 378 *мμ*; (при pH 11,4) 405 *мμ*. 160 *г* **VI** в 180 *мл* лед. CH_3COOH нитрозируют, добавляя за 10—12 час. насыщ. р-р 207 *г* $NaNO_2$, перемешивают 2 часа, на другой день извлекают эфиром, разгонкой выделяют 100 *г* $HON=C(COOC_2H_5)_2$ (**XIII**), т. кип. 172°/12 *мм*. 25 *г* **XIII** в 350 *мл* безводн. эфира восстанавливают Al/Hg (из 6 *г* Al, 2%-ной $HgCl_2$ в 10%-ном NaOH, промыта сп. и эф.), прибавляя 4—5 час. 35 *мл* воды, из эфирного слоя выделяют $NH_2CH(COOC_2H_5)_2$ (**XIV**), выход 23 *г*. 16 *г* **XIV** ацетилируют посредством $(CH_3CO)_2O$, получают 15 *г* **IX**, т. пл. 95°. Л. Я.

78117. Синтезы спазмолитиков II. Ямада, Окамото, Окамото, Кадоваки. III. IV. Окамото (抗痙攣薬の合成研究. 第2報. 山田肇, 岡本喜八郎, 岡本悟一, 門脇宏和. 第 3, 4報. 岡本喜八郎), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1953, 73, № 8, 833—837; 1954, **74** № 10, 1069—1072, № 11, 1152—1155 (япон.; рез. англ.)

Сообщение II. *п*-$C_6H_{11}C_6H_4OCH_2CH(OH)CH_2OH$ (**I**), т. пл. 103,5—104,5°, и его *о*-изомер (**I**), т. пл. 76—77°, получены, как описано в сообщении I (J. Pharmac. Soc. Japan, 1952, **72**, 1545—1547) 15,5 г KOH в 230 *мл* воды и 46 *г* 5,6,7,8-тетрагидронафтола-2 встряхивают с 30 *г* эпихлоргидрина, через 50 час. (~20°) извлекают эфиром, выделяют перегонкой фракцию с т. кип. 158—170° (**II** — остаток), которую нагревают 30 мин. с порошком NaOH извлекают эфиром, фракционированием выделяют (глицидил)-(5,6,7,8-тетрагидронафтиловый-2)-эфир (**III**), выход 23%, т. кип. 160—161°/6 *мм*. Р-р **II** в горячем спирте при охлаждении дает 10 *г* кристаллов, которые перегоняют, получая 4 *г* 1,3-*бис*-(5, 6, 7, 8-тетрагидронафтилокси-2)-пропанола-2, т. кип. 254—255°/4 *мм*, т. пл. 91—93° (из бзл.). 3 *г* **III** в 14 *г* абс. спирта и 7,4 *г* 25%-ного водн. CH_3NH_2 встряхивают 5 дней, отгоняют CH_3NH_2 в вакууме, добавляют воду, эфиром извлекают 2,8 *г* масла, которое обрабатывают HCl в сухом эфире, получают 37,5% хлоргидрата 1-метиламино-3-(5,6,7,8-тетрагидронафтилокси-2-)-пропанола-2, т. пл. 137—138,5° (из абс. сп.), гигроскопичен. 7 *г* **III** и 27 *г* 30%-ного $(CH_3)_2NH$ в C_6H_6 нагревают 12 час. при 100° в запаянной трубке, перегонкой выделяют 68% 1-диметиламино-3-(5,6,7,8-тетрагидронафтилокси-2)-пропанола (**IV**), т. кип. 186—187°/6 *мм*, т. пл. 52,5—53,5° (из сп.); **IV**·HCl, т. пл. 141,5—142,5°, пикрат, т. пл. 144°. 3 *г* **IV** в 40 *мл* сухого эфира и 1,8 *г* CH_3J в 20 *мл* эфира оставляют на 24 часа в запаянной трубке, кипятят 10 мин., охлаждают, получают 55% иодистого триметил-[2-окси-3-(5,6,7,8-тетрагидронафтилокси-2)-пропил]-аммония (**V**), т. пл. 134—135 (из сп.+ эф. и абс. сп.). 6,4 *г* NaOH в 24 *мл* воды прибавляют по каплям к кипящей смеси 30 *г* *о*-$HOC_6H_4OCH_2CH(OH)CH_2OH$, 45 *г* $(CH_2Br)_2$ и 20 *мл* воды, кипятят 7 час., $(CH_2Br)_2$ отгоняют с паром, остаток промывают водн. NaOH, масло извлекают $CHCl_3$, удаляют $CHCl_3$, осадок растворяют в горячем C_6H_6, охлаждают, осадок (**VI**) отфильтровывают, C_6H_6 фильтрата удаляют, получают 10% *о*-$BrCH_2CH_2OC_6H_4OCH_2CH(OH)CH_2OH$ (**VII**), т. пл. 66,5—67,5° (из петр. эф.). Из **VI** перекристаллизацией из спирта + эфир, затем спирта выделяют 9,3 *г* *бис*-[*о*-(2,3-диоксипропокси-)-феноксн]-этана, т. пл. 107—108°. 2,3 *г* **VII** в 7 *мл* абс. спирта и 1,22 *г* 47%-ного $(CH_3)_3N$ в спирте оставляют на 10 дней в запаянной трубке, перекристаллизацией продукта из абс. спирта выделяют 36,2% *о*-$CH_2(OH)CH(OH)CH_2O$-$C_6H_4OCH_2CH_2N(CH_3)_3Br$ (**VIII**), т. пл. 125—126,5°. 50 *г* *о*-$HOC_6H_4COOCH_3$ и 36,2 *г* $ClCH_2CH(OH)CH_2OH$ прибавляют по каплям к кипящему р-ру 7,55 *г* Na в 10 *мл* CH_3OH, кипятят 4 часа, удаляют NaCl и CH_3OH, обрабатывают 300 *мл* воды, нейтрализуют 5%-ной HCl, избыток *о*-$HOC_6H_4COOCH_3$ отгоняют с паром, остаток извлекают C_6H_6, получая 48 *г* неочищ. продукта, 15 *г* которого оставляют на 10 дней с 85 *мл* 35%-ного NH_4OH в запаянной трубке, получают 5,6 *г* *о*-$NH_2COC_6H_4OCH_2CH(OH)CH_2OH$, т. пл. 138—138,5°. **I** и **VII** расслабляют мускулы, причем **I** оказывает более сильное действие, чем мианезин, но оба они недостаточно безопасны. Испытание **V** и **VIII** в предельной дозе по методу Вазера показало, что хотя они и очень эффективны, однако вызывают смерть вследствие паралича дыхательной системы.

Сообщение III. 45 *г* *п*-$C_6H_4(OH)_2$ обрабатывают, как при синтезе $ROCH_2CHOHCH_2OH$ [**I**, R=*о*-HOC_6H_4 (**II**)] (Meltzer, Doczi, Chem Abstrs, 1951, **45**, 5658), удаляют NaCl и р-ритель, при перегонке получают **I** [R=*п*-HOC_6H_4 (**III**)],

ХИМ

выход 27,6%, т. кип. 214—215°/5 *мм*, т. пл. 128,5—130°. 0,39 *г* Na в 45 *мл* спирта, 3 *г* **II** и 2,26 *г* $C_6H_5CH_2Cl$ кипятят 6 час., выливают в 5-кратный объем воды, фильтруют, получают **I** [R=*o*-$C_6H_5CH_2OC_6H_4$ (**IV**)], выход 55,5%, т. пл. 85—86° (из бзл.). 3 *г* **I** [R=*м*-HOC_6H_4 (**V**)] дают **I** [R=*м*-$C_6H_5CH_2OC_6H_4$ (**Va**), выход 33,3%, т. пл. 71,5—73,5°; 3 *г* **III** дают **I** (R=*n*-$C_6H_5CH_2OC_6H_4$), выход 62%, т. пл. 127—128° (из сп.). 0,62 *г* Na в 50 *мл* спирта и 5 *г* **II** в 50 *мл* спирта кипятят 15 мин., охлаждают до 5°, добавляют $(CH_3)_2NCH_2CH_2Cl$ (из 6 *г* хлоргидрата) в 50 *мл* спирта, нагревают 12 час., удаляют спирт, остаток извлекают $CHCl_3$, получают **I** [R=*o*-$(CH_3)_2NCH_2CH_2OC_6H_4$) (**VI**)], выход 21,7%, т. пл. 134—134,5°. 5 *г* **II** в 100 *мл* сухого ксилола нагревают 3 часа при 110° с 1,1 *г* $NaNH_2$, добавляют по каплям $(CH_3)_2NCH_2CH_2Cl$ (из 6 *г* хлоргидрата) в 20 *мл* ксилола, нагревают 7 час., ксилольный слой сушат над K_2CO_3, получают **VI**, выход 43,5%, т. кип. 175—176°/0,05 *мм*. 1 моль **VI** и 2 моля CH_3Br нагревают 1 час при 100° в запаянной трубке, промывают эфиром, получают **VI**·CH_3Br, т. пл. 125—126,5° (из сп.). 0,62 *г* Na в 40 *мл* спирта, 5 *г* **II** и 5,5 *г* $(C_2H_5)_2NCH_2CH_2Cl$ нагревают 10 час. при 130—140° в запаянной трубке, удаляют NaCl и спирт, добавляют C_6H_6, получают **I** (R=*o*-$(C_2H_5)_2NCH_2CH_2OC_6H_4$), выход 33,2%, т. кип. 193—195°/5 *мм*, т. пл. 73,5°; цитрат, т. пл. 96—97°. **V** в толуоле дает **I** (R=*м*-$(CH_3)_2NCH_2CH_2OC_6H_4$), выход 20,6%, т. кип. 170—172°/0,015 *мм*; оксалат, т. пл. 111,5—112,5° (из ацетона сп.). **III** дает **I** [R=*n*-$(CH_3)_2NCH_2CH_2OC_6H_4$ (**VII**)], выход 14,5%, т. кип. 194—196°/0,25 *мм*; **VII**·CH_3J, т. пл. 119,5—121° (из сп.). К 1,52 *г* Na в 70 *мл* спирта и 10 *г* *o*-$CH_3CONHC_6H_4OH$ добавляют по каплям при кипячении 7,3 *г* $ClCH_2CHOHCH_2OH$, кипятят 6 час., получают **I** [R=*o*-$CH_3CONHC_6H_4$ (**VIII**)], выход 36,9%, т. пл. 143—144°. Смесь 2,23 *г* KOH в 80 *мл* 75%-ного спирта, 6 *г* *n*-$CH_3CONHC_6H_4OH$ и 4,4 *г* $ClCH_2CHOHCH_2OH$ кипятят 8 час., удаляют спирт, остаток извлекают спиртом, добавляют эфир, получают **I** [R=*n*-$CH_3CONHC_6H_4$ (**IX**)], выход 34%, т. пл. 137,5—138 (из водн. сп.). 27 *г* *n*-$C_6H_5CH{=}NC_6H_4OH$ в 35 *мл* воды, кипятят 3 часа с 8,22 *г* NaOH и 22,7 *г* $ClCH_2CHOHCH_2OH$, получают **I** (R=*n*-$C_6H_5CH{=}NC_6H_4$), выход 9 *г*, т. пл. 134° (из сп.). **VIII** кипятят 1 час с 15%-ной HCl, получают хлоргидрат **I** (R=*o*-$H_2NC_6H_4$), выход 77%, т. пл. 162—164° (разл.); аналогично **IX** дает хлоргидрат **I** (R=*n*-$H_2NC_6H_4$), выход 92,5%, т. пл. 172—173,5°. 9 *г* *o*-$(CH_3)_2NC_6H_4OH$ обрабатывают, как при получении **VIII**, фильтруют, упаривают, извлекают C_6H_6, получают **I** [R=*o*-$(CH_3)_2NC_6H_4$ (**X**)], выход 24,5%, т. кип. 126—127°/0,02 *мм*, т. пл. 84—84,5° (из ацетона + эф.), **X**·CH_3Br, т. пл. 204,5—205,5° (из CH_3OH + сп., затем сп.). Аналогично из *м*-$(CH_3)_2NC_6H_4OH$ получают **I** [R=*м*-$(CH_3)_2NC_6H_4$ (**XI**)], выход 20,9%, т. кип. 157—158°/0,07 *мм*, т. пл. 57—58° (из эф.); **XI**·C_2H_5Br, т. пл. 112—113,5°, а из *n*-$(CH_3)_2NC_6H_4OH$ получают **I** [R=*n*-$(CH_3)_2NC_6H_4$ (**XII**)], выход 21,6%, т. пл. 72—74,5° (из бзл., затем сп.+ + эф.); **XII**·CH_3Br, т. пл. 164—167° (из сп.). **IV** и **Va** обладают противосудорожным действием против воздействия электрич. тока (ПД) более сильным, чем мианезин (**XIII**), при большей безвредности, но они не растворимы в воде. ПД **XI** почти равно ПД **XIII**, а его безвредность наибольшая среди исследованных в-в при хорошей растворимости в воде.

Сообщение IV. C_2H_5ONa (из 1,75 *г* Na и 45 *мл* сп.) и 27,5 *г* *o*-$C_6H_5CH_2OC_6H_4OH$ кипятят 4 часа с 6,3 *г* эпихлоргидрина, выливают в воду, перекристаллизовывают из спирта, нагревают с этилацетатом, фильтруют, получают $HOCH(CH_2OR)_2$ (**I**), R=*o*-$C_6H_5CH_2OC_6H_4$ (**II**), выход 15 *г*, т. пл. 66,5—68°; 30 *г* *м*-$C_6H_5CH_2OC_6H_4OH$ обрабатывают анологично, удаляют NaCl и спирт, остаток извлекают C_6H_6, упаривают, остаток выдерживают в небольшом колве спирта, получают **I** (R=*м*-$C_6H_5CH_2OC_6H_4$), выход 15 *г*, т. пл. 73,5—74,5°; 30 *г* *n*-$C_6H_5CH_2OC_6H_4OH$ обрабатывают, как в случае **II**, выливают в 1%-ный NaOH, получают **I** (R=*n*-$C_6H_5CH_2OC_6H_4$), выход 30 *г*, т. пл. 135,7—138,5° (из бзл., затем из ацетона). 26 *г* **II** в 260 *мл* 6 н. спирт. HCl кипятят 2 часа, удаляют 1/3 спирта (с паром), получают **I** [R=*o*-HOC_6H_4, (**III**)], выход 10 *г*, т. пл. 170—171° (из сп.); к C_2H_5ONa (из 1 *г* Na и 30 *мл* сп.) добавляют 6 *г* **III** в 40 *мл* спирта и $(CH_3)_2NCH_2CH_2Cl$ (из 7,5 *г* хлоргидрата), кипятят 14 час., спирт отгоняют с паром, остаток подкисляют HCl (к-той), упаривают в вакууме, извлекают спиртом, упаривают, остаток в воде подщелачивают NaOH, извлекают C_6H_6, получают **I** [R=*o*-$(CH_3)_2NCH_2CH_2OC_6H_4$, (**IV**)], выход 2 *г*, т. кип. 195—200°/0,025 *мм*; **IV** в CH_3OH и CH_3Br нагревают 1 час при 100° в запаянной трубке, упаривают, остаток в воде фильтруют, снова упаривают, получают **IV**·$2CH_3Br$, т. пл. 159—160° (из сп.+ацетон). Из 14 *г* *O*-$CH_3CONHC_6H_4OH$ аналогично **II** получают **I** [R=*o*-$CH_3CONHC_6H_4$, (**V**)], выход 8 *г*, т. пл. 161—162,5° (разл., из этилацетата). Аналогично из 8 *г* *n*-$CH_3CONHC_6H_4OH$ (продукт выливают в разб. щелочь) получают **I** [R=*n*-$CH_3CONHC_6H_4$, (**VI**)], выход 3 *г*, т. пл. 186° (из сп.). 3,5 *г* **V** в 45 *мл* 15%-ной HCl кипятят 1 час, продукт промывают CH_3OH, добавляют немного воды, подщелачивают, маслянистый слой извлекают этилацетатом, добавляют петр. эфир, получают **I** [R=*o*-$H_2NC_6H_4$, (**VII**)], выход 1,9 *г*, т. пл. 90—91,5° (из бзл.); аналогично **VI** дает **I** [R=*n*-$H_2NC_6H_4$, (**VIIa**)], т. пл. 112—113°. 6,12 *г* *o*-$(CH_3)_2NC_6H_4OH$ обрабатывают, как при синтезе **II**, выливают в воду, извлекают C_6H_6, подщелачивают, получают **I** [R=*o*-$(CH_3)_2NC_6H_4$, (**VIII**)], выход 3 *г*, т. кип. 138—139°/5 *мм*. Из **VIII** и CH_3J в CH_3OH (кипятят 1 час, затем обрабатывают как в случае **IV**·$2CH_3Br$), получают **VIII**·$2CH_3J$, т. пл. 172—174° (разл.). 13,2 *г* *м*-$(CH_3)_2NC_6H_4OH$ обрабатывают как при синтезе **II** фильтруют, добавляют 3-кратное кол-во воды, получают **I** [R=*м*-$(CH_3)_2NC_6H_4$, (**IX**)], выход 6 *г*, т. пл. 87° (из сп.); **IX**·$2CH_3Br$, т. пл. 202—203°. Из 3,7 *г* *n*-$(CH_3)_2NC_6H_4OH$ получают (аналогично **II**) **I** [R=*n* $(CH_3)_2NC_6H_4$, (**X**)], выход 1,5 *г*, т. пл. 86—88°. **VII**, **VIIa**, **VIII**, **IX** и **X** обладают более сильным действием, расслабляющим мышцы, и противосудорожным действием при воздействии электрич. тока, чем соответствующие α-монофениловые эфиры глицерина. У **IX** действие, расслабляющее мышцы, слабее, а противосудорожное действие сильнее, чем у мианезина, при большей растворимости в разб. HCl и большей безопасности. Четвертичные аммониевые соли исследуемых в-в лишены какой-либо активности.

Chem. Abstrs, 1954, 48, № 16, 9350; 1955, 49, № 17, 11580, № 20, 14667, K. Kitsuta

78118. Синтезы спазмолитиков. V. Новый синтез мианезина. Окамото. (抗痙攣薬の合成研究. 第5報. Myanesin の新合成法. 岡本喜八郎), 薬學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan 1954, **74**, № 11, 1273—1274 (япон.; рез. англ.)

37,1 *г* глицерина обрабатывают при 170° 11,3 *г* CaO, выдерживают 30 мин. при 140°, удаляют воду в вакууме при 140°, добавляют 109 *г* *o*-$CH_3C_6H_4OH$ при 140°, насыщают CO_2 (8 *г*), нагревают 3 часа при 200°, перегоняют с паром, регенерируя 84,9 *г* *o*-$CH_3C_6H_4OH$, остаток извлекают горячим C_6H_6, перегоняют, получают $(HOCH_2CHOHCH_2)_2O$, выход 46,21%, т. кип. 153—154°/4 *мм*, т. пл. 70—71° (из бзл.); регенерируется 21,9 *г* глицерина.

Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 20, 14668 K. Kitsuta.

78119. Спазмолитики. IV. Синтез *N-трет*-аминоацетилпроизводных α-аминофенилуксусного эфира и β-аминофенилэтилового спирта. Тэракава (鎮痙劑の研究（第4報）. α-アミノフエニル酢酸エステル及びβ-アミノフエニルエチルアルコールのN第3級アミノアセチル誘導體の合成. 寺川敏治), 薬學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1954, **74**, № 3, 287—289 (япон.; рез. англ.)

К р-ру 2 молей *втор*-амина в 10 *мл* C_6H_6 добавляют по каплям при 0° 1 моль Cl-(или Br) CH_2COOCH_3, оставляют на 12 час. кипятят 30 мин., подкисляют HCl, водн. слой промывают эфиром, подщелачивают NaOH, извлекают эфиром и перегоняют, получают (приводятся в-во, выход в

XUM

%, т. кип. в °С/*мм*): $(CH_3)_2NCH_2COOCH_3$ (I), 55,8, 50—53/30; $(C_2H_5)_2NCH_2COOCH_3$ (II), 61,5, 84,5—85,5/57; $(CH_3)_2CHNCH_2COOCH_3$ (III), 61,6, 81—83/21; RCH_2COOCH_3 (R=пиперидил) (IV), 79,9, 60—62,5/5. Нагревание 4,3 *г* $C_6H_5CH(NH_2)COOC_5H_{11}$-*изо* (V) с 3 *г* I (4 часа, 190—200°) с последующей перегонкой продукта приводит к 1,5 *г* $C_6H_5CH(NHCOCH_2NR_2)COOC_5H_{11}$-*изо* (VI) (R=$CH_3$), т. кип. 167—170°/0,25 *мм*; перхлорат, т. пл. 127—128°; бромметилат, т. пл. 224—225°. Аналогично 2 *г* V и 5 *г* II дают 1 *г* VI (R=C_2H_5), т. кип. 190—195°/0,4 *мм*; стифнат, т. пл. 134—135°; бромметилат, т. пл. 167—168°; 4 *г* V и 6 *г* III дают 1,3 *г* VI (R=*изо*-C_3H_7), т. кип. 179—186°/0,01 *мм*; стифнат, т. пл. 137—138°; О-пикрат, т. пл. 139,5—140,5°; 10 *г* V и 9,4 *г* IV дают 7,1 *г* VI (R=пиперидил), т. кип. 194°/0,2 *мм*; оксалат, т. пл. 154—155°; бромметилат, т. пл. 79,5—80,5°. 6 *г* $C_6H_5CH(NH_2)CH_2OH$ (VII) нагревают 4 часа с 6 *г* I при 185—195°, получают 6,4 *г* $C_6H_5CH(NHCOCH_2NR_2)CH_2OH$ (VIII R=CH_3), т. кип. 184—188°/5,5 *мм*; пикрат, т. пл. 201° (разл.); ацетильное производное (АП), т. кип. 180°/6 *мм*; стифнат, т. пл. 142—143°. 7,5 *г* VII в 50 *мл* C_6H_6 и 13 *г* K_2CO_3 обрабатывают 6,1 *г* $ClCH_2COCl$ в 20 *мл* C_6H_6 при 0°, кипятят 15 мин., охлаждают, отфильтровывают продукт, промывают водой, выход $C_6H_5CH(NHCOCH_2Cl)CH_2OH$ (IX) 5,5 *г*, т. пл. 112—113° (из бзл.). 5 *г* IX в 100 *мл* C_6H_6 и 3,5 *г* $(CH_3)_2NH$ в 20 *мл* C_6H_6 нагревают 8 час. при 100° в запаянной трубке, охлаждают, отфильтровывают $(CH_3)_2NH \cdot HCl$, из фильтрата получают VIII (R=CH_3); пикрат, т. пл. 200°; 4 *г* VII и 4 *г* II дают 4,5 *г* VIII (R=C_2H_5), т. кип. 200—203°/5,5 *мм*; пикрат, т. пл. 154°; АП, т. кип. 195—196°/5,5 *мм*; пикрат, т. пл. 147—148°; 5,5 *г* III и 5 *г* VII дают 4,5 *г* VIII (R=$(CH_3)_2CH$), т. кип. 181—183°/0,06 *мм*; стифнат, т. пл. 192—194° (разл.); АП, т. кип. 169—173°/0,07 *мм*; пикрат АП, т. пл. 158—160°; О-пикрат, т. пл. 139,5—141,5°; 2 *г* VII и 2,3 *г* IV дают 2 *г* VIII (R=пиперидил), т. кип. 210—214°/5 *мм*; стифнат, т. пл. 167°; АП, т. кип. 202—205°/5,5 *мм*.

Chem. Abstrs, 1955, 49, № 5, 3071. K. Kitsuta.

78120. Изучение антиметаболитов. V. Улучшенный способ восстановления α-оксимино-β-фенилизовалериановой кислоты. Дёйнтьер, Йёнссон (Studies on antimetabolites V. Improved reduction of α-oximino-β-phenylisovaleric acids. Duintjer E., Jönsson Å.), Acta chem. scand., 1954, 8, № 8, 1492—1493 (англ.)

В связи с имеющейся потребностью в больших кол-вах некоторых α-аминокислот *п*-$RC_6H_4C(CH_3)_2CH(NH_2)COOH$ (I), а именно: неофенилаланина I (R=H) и неотирозина I (R=OH) для физиологич. испытаний, изучены условия восстановления промежуточных α-оксиминокислот *п*-$RC_6H_4C(CH_3)_2C(=NOH)COOH$ (II) с целью повышения выхода I. Показано, что замена молочной к-ты спирт. HCl для регулирования значения pH при восстановлении II амальгамой Na повышает выход I (R=H) до 80—90%, и выход метилового эфира I (R=OH) до 70—75%, по-видимому, за счет снижения образования побочных продуктов р-ции и улучшения условий выделения I. Найдено, что повышение т-ры р-ций (~ до т-ры кипения смеси) ведет к образованию продукта, не содержащего N; при ~ 20° восстановление протекает очень медленно, при pH > 7 наблюдается значительное выделение NH_3, а увеличение отношения амальгамированной поверхности к молю II, хотя и сокращает время р-ции, но ведет к уменьшению выходов I. 0,1 моля II добавляют к 750 *г* 2%-ной NaHg в 300 *мл* абс. спирта и по каплям при 40—50° добавляют 75—80 *мл* ~ 7 н. р-ра HCl в абс. спирте (до кислой р-ции по бромкрезоловому зеленому). Прибавляют 1 н. HCl, фильтрат упаривают до 100 *мл*, насыщают H_2S, фильтруют и добавлением NH_4OH доводят до pH 6—6,5. После ~ 12 час. стояния в рефрижераторе отфильтровывают I, промывают 50 *мл* воды, 50 *мл* ацетона и 150 *мл* эфира. Маточный р-р и промывные воды, полученные в опыте при восстановлении 120 *г* II (R=OCH_3), подкисляют HCl (к-той) до pH 1—2 и экстрагируют эфиром 17,5 *г* α-окси-β-(*п*-метоксифенил)-изовалериановой к-ты, т. пл. 127—128° (из воды), Сообщение IV см. РЖХим, 1956, 75068. А. К.

78121. Изучение антиметаболитов. VI. Синтез DL-неотироксина — β, β-диметильного аналога DL-тироксина. Дёйнтьер, Йёнссон (Studies on antimetabolites. VI. Synthesis of D, L-«Neothyroxine», the β, β-dimethyl analogue of D, L-thyroxine. Duintjer E., Jönsson Å.), Acta chem. scand., 1955, 9, № 2, 203—209 (англ.)

Синтезирован D, L-β, β-диметилтироксин (DL-«неотироксин») (I), исходя из D, L-«неотирозина» (II) (РЖХим, 1956, 25822) по методу, описанному для D, L-тироксина (Borrows E. T. и др. J. Chem. Soc., 1949, 199; Cholmers J. R. и др., J. Chem. Soc., 1949, 3424) с небольшими изменениями. I не удалось получить, производя защиту аминокислотного остатка II превращением в гидантоиновый цикл действием HCNO. Как оказалось, D, L-[α, α-диметил-3,5-дииод-4-(4'-метокси(или окси)-фенокси)-бензил]-гидантоины (III, IV) не гидролизуются до аминокислоты в щел. или кислой среде. 20,9 *г* II ацетилируют при помощи $(CH_3CO)_2O$ в 2 н. NaOH; полученный N-ацетил-D, L-«неотирозин» (V) осаждают HCl (к-той). Из маточного р-ра выделяют дополнительное кол-во V, общий выход 83%, т. пл. 178—180°, 18,0 *г* V в 75 *мл* конц. H_2SO_4 нитруют постепенным добавлением 10 *мл* HNO_3 (*d* 1,42) при − 5°, через 1 час. выливают на лед и получают N-ацетил-3,5-динитро-D, L-«неотирозин» (VI), выход 80%, т. пл. 222—225° (из водн. сп.). VI синтезирован также нитрованием II до 3,5-динитро-D, L-«неотирозина» (VII), выход 0—89% (опыты невоспроизводимы); т. пл. 222° (разл., из водн. сп.), с последующим ацетилированием. 32 *г* VI переводят в этиловый эфир (VIII) нагреванием (3 часа, ~ 100°) со смесью 7,0 *мл* $SOCl_2$, 60 *мл* абс. спирта и 100 *мл* диоксана, выход 79%, т. пл. 145—145,5° (из водн. сп.). 36 *г* VIII, 19,5 *г* *п*-$CH_3C_6H_4SO_2Cl$ и 125 *мл* пиридина нагревают (0,5 часа, ~ 100°), затем прибавляют 36 *г* *п*-метоксифенола и кипятят 1,5 часа, р-ритель отгоняют в вакууме, р-р остатка в $CHCl_3$ промывают 1 н. NaOH, 2 н. HCl, водой и сушат Na_2SO_4; после фильтрования через Al_2O_3 получают этиловый эфир N-ацетил-3,5-динитро-4-(4'-метоксифенокси)-D, L-«неофенилаланина» (IX), выход 74%, т. пл. 127—128° (из водн. сп.). 19,5 *г* IX в CH_3COOH с 2 *г* 10%-ного Pd/C восстанавливают в диамин, фильтрат упаривают в вакууме под N_2 до ~ 50 *мл* и после смешения с 25 *мл* конц. H_2SO_4 диазотируют, выливая в нитрозилсерную к-ту (9 *г* $NaNO_2$, 60 *мл* конц. H_2SO_4 и 125 *мл* CH_3COOH), через 1 час добавляют 5 *г* мочевины и выливают при размешивании в р-р 35 *г* J_2 и 45 *г* KJ в 600 *мл* воды + 150 *мл* $CHCl_3$; р-р в $CHCl_3$ промывают водой, насыщают SO_2, снова промывают водой и упаривают; р-р оставшегося масла в небольшом кол-ве C_6H_6 фильтруют через Al_2O_3 с промыванием C_6H_6. После отгонки C_6H_6 получают 15,1 *г* некристаллизующегося дииодпроизводного, которое деметилируют кипячением 8 час. со смесью 50 *мл* 57%-ной HJ и 50 *мл* CH_3COOH. Р-р упаривают в вакууме, остаток в 75 *мл* горячего 50%-ного спирта обрабатывают SO_2 и добавляют насыщ. р-р CH_3COONa, продукт растворяют в 50%-ном спирте, содержащем немного HCl, осаждают р-ром CH_3COONa в присутствии небольшого кол-ва Na_2SO_3 3,5-дииод-D, L-«неотиронин» (X), выход 53% (в расчете на IX), т. пл. 218—220° (разл.). 4,2 *г* X в 50 *мл* 33%-ного $C_2H_5NH_2$ иодируют прибавлением 30,5 *мл* 1,0 н. J_2 в насыщ. р-ре KJ, разбавляют 200 *мл* воды и I осаждают HCl (к-той) при pH 4—5 (очищают переосаждением из р-ра в водно-спирт. щелочи), выход 80%, т. пл. 192—195°. 31 *г* IV, 20 *г* NaCNO в 150 *мл* воды кипятят 15 мин., добавляют 10 *г* NaCNO и нагревают еще 1 час, подкисляют конц. HCl, осадок кипятят 1 час с 150 *мл* 6 н. HCl и получают D, L-5-(α, α-диметил-4-оксибензил)-гидантоин, выход 69%, т. пл. 290—295° (разл., из водн. CH_3COOH), который (20 *г*) нитро-

ванием (100 *мл* HNO_3, 30—40°) превращают в D, L-(α, α-диметил-3,5-динитро-4-оксибензил)-гидантоин (**XI**), выход 63%, т. пл. 234—236°. **XI** получен также из **VII** р-цией с HCNO, т. пл. 236—237° (разл., из сп.). **XI**, как описано для **VI**, переводят в D, L-5-[α, α-диметил-3,5-динитро-4-(4'-метоксифенокси)-бензил]-гидантоин (**XII**), т. пл. 133—134° (из водн. ацетона). **XII** гидрируют в диамин (не выделен в чистом виде), который диазометодом превращают в **III**, т. пл. 258—259° (разл., из $CHCl_3$). **III** деметилируют и получают **IV**, разл. 280—290° (из водн. CH_3COOH). Е. Ф.

78122. Изучение антиметаболитов. VII. По поводу некоторых продуктов реакции, образующихся при окислении 4,6-ди-(α, α-диметилбензил)-пирогаллола щелочным раствором перманганата. Йёнссон (Studies on antimetabolites. VII. Note on some reaction products formed in the oxidation of 4,6-di-(α, α-dimethylbenzyl)-pyrogallol with alkaline potassium permanganate. Jönsson Åke), Acta chem. scand., 1955, **9**, № 2, 210—215 (англ.)

В продолжение работы (РЖХим, 1956, 25822) изучались побочные продукты окисления **A** $C_{23}H_{24}O_3$, т. пл. 174—175°, и **B** $C_{23}H_{26}O_6$, т. пл. 185—186° (разл.), образующиеся при окислении 4,6-ди-(α, α-диметилбензил)-пирогаллола щел. р-ром $KMnO_4$ наряду с α-кето-β-фенилизовалериановой к-той (**I**) (главный продукт) и α-фенилизомасляной к-той (**II**). **A** приписана как наиболее вероятная структура енола 3,5-ди-(α,α-диметилбензил)-циклопентантриона-1,2,4 (**III**). Действительно **III** не растворим в водн. $NaHCO_3$, легко растворим в н. NaOH, дает красное окрашивание с $FeCl_3$, при действии избытка $(CH_3)_2SO_4$ и щелочи дает монометиловый эфир, т. пл. 72,5—73,5° (из бнз.); **III** очень похож на (**IV**), полученный ранее (РЖХим, 1956, 68285). При действии избытка циклогексиламина (**V**) на эфирный р-р **III** образуется циклогексиламмониевая соль, т. пл. 186—188° (разл.; из сп.).

III, IV; VI; VII, X; IX

III, **VI**, **VII**, **IX**, **X** $R=C_6H_5C(CH_3)_2$; **IV** $R=C(CH_3)_3$; **VII** $R'=COONa$; **X** $R'=CH_2OH$

Для **B** принята структура (**VI**), что подтверждается легкой растворимостью **VI** в $NaHCO_3$, образованием моноциклогексиламмониевой соли, т. пл. 213—215° (разл.), и пиперидиновой соли, т. пл. 141—143° и затем 225—228° (после затвердевания при ~170°), при действии избытка соответствующего амина на спирт. р-р **VI**; образованием ди-Na-соли (**VII**) при растворении в н. NaOH и затем действии кипящего 6 н. NaOH (**VII** превращается снова в **VI** при подкислении), а также метилового эфира (**VIII**), т. пл. 187—187,5° (из бзл.-бзн.), при действии избытка CH_2N_2 на эфирный р-р **VI**; щел. гидролиз **VIII** вновь приводит к **VI**; окисление **VI** горячим щел. р-ром $KMnO_4$ дает **II**, выход 58%; нагревание **VI** при 190—200° дает ангидросоединение (**IX**) с т. пл. 187—187,5° (из бзн.-бзл.); **IX** при растворении в разб. NaOH и последующем подкислении дает **VI**. Восстановление **VIII** в эфире посредством $LiAlH_4$ (кипячение ~ 12 час.) приводит к оксисоединению (**X**), т. пл. 163—164° (из водн. сп.), **X** образуется также из **IX** восстановлением $LiAlH_4$, этим самым для **IX** подтверждается структура дилактона. Строение **VI** подтверждено также ИК-спектром. При превращении **IX** и **VIII** в **VI** выделен только один из двух теоретически возможных пар рацематов. Это объяснено тем, что лишь одна из DL-форм образует цикл. В отличие от $C_6H_5C(CH_3)_2CH(OH)$-CH_2OH (**XI**) **VI** и **X** реагируют с HJO_4 очень медленно, что объясняется пространственными затруднениями. **XI** получен из 20 *г* **I** восстановлением $LiAlH_4$ в эфире (кипячение ~ 12 час.), выход 15,4 *г*, т. пл. 50—51° (из петр. эф.). Л. И.

78123. Изучение антиметаболитов. VIII. Синтез β, β-диметиланалогов триптамина и D,L-аспарагиновой кислоты. Йёнссон (Studies on antimetabolites. VIII. Synthesis of the β, β-dimethyl analogues of tryptamine and D,L-aspartic acid. Jönsson Åke), Svensk. kem. tidskr., 1955, **67**, № 4, 188—191 (англ.)

Описан синтез β, β-диметилтриптамина (**I**), α-2-индолилизомасляной к-ты (**II**), 2-изопропилиндола (**III**) и D,L-β, β-диметиласпарагиновой к-ты (**IV**). **I** не обладает сокращающим действием на изолированную матку крысы и не нарушает активности 5-окситриптамина (серотонина) или триптамина. К 5,1 *г* α-3-индолилизомасляной к-ты в 2 *мл* пиридина и 25 *мл* сухого эфира прибавляют по каплям 1,85 *мл* $SOCl_2$ при —5°, через 30 мин. выливают в 50 *мл* конц. водн. NH_3 + 50 *г* льда, получают амид, выход 69%, т. пл. 180,5° (из воды). 2,9 *г* амида в 100 *г* абс. эфира медленно добавляют к р-ру 1 *г* $LiAlH_4$ в 75 *мл* абс. эфира, кипятят 1 час., избыток гидрида разлагают $CH_3COOC_2H_5$ и водой, осадок растворяют в 40%-ном NaOH, экстрагируют эфиром (30 час.), эфир отгоняют, масло растворяют в 25 *мл* абс. спирта и прибавляют к р-ру 5 *г* $(COOH)_2$ в 15 *мл* абс. спирта, добавляют 400 *мл* абс. эфира и выдерживают ~ 12 час. в холодильнике, получают оксалат **I**, выход 52%, т. пл. 202° (разл.), насыщ. водн. р-р оксалата **I** подщелачивают, получают **I**, т. пл. 103—105° (из воды). 11,3 *г* 5-бензилоксииндола, 5,3 *г* $(CH_3)_2C(OH)CN$, 5 *г* NaOH в безводн. $(CH_3)_2CHOH$ нагревают в автоклаве (135°, 18 час.), выливают в воду, экстрагируют эфиром, получают 2,9 *г* 2,2-ди-(5-бензилоксииндол)-пропана, т. пл. 182—184° (из бзл.-петр. эф.). К р-ру 32 *г* $CH_3COC(CH_3)_2COOC_2H_5$ в 100 *мл* $CHCl_3$ прибавляют по каплям р-р 32 *г* Br_2 в 100 *мл* $CHCl_3$, р-ритель удаляют в вакууме при 40°, добавляют небольшими порциями (при охлаждении и перемешивании) 40 *г* анилина (**V**), нагревают 4 часа при 140—150°, прибавляют эфир и 1 н. HCl (к-ту), из эфирного экстракта выделяют этиловый эфир **II**, выход 44%, т. кип. 192—196°/12 *мм*, т. пл. 83,5—84,5° (из сп.). Из 28 *г* $BrCH_2COC(CH_3)_3$ и 31 *г* **V** получают аналогично 2-*трет*-бутилиндол, выход 75%, т. кип. 149—152°/12 *мм*, т. пл. 73—74° (из водн. CH_3OH). 10 *г* этилового эфира **II** кипятят 4 часа с р-ром 10 *г* NaOH в 15 *мл* воды и 40 *мл* спирта, выливают в воду, промывают эфиром, р-р подкисляют 4 н. HCl, получают 6,2 *г* **II**; циклогексиламмониевая соль, т. пл. 140—143° (из сп.-эф.); при хранении **II** на воздухе, а также после перегонки в вакууме из **II** образуется **III**, т. пл. 75—76°, пикрат, т. пл. 125° (из водн. CH_3OH). 30,6 *г* фенилгидразона диэтилового эфира α-оксо-β, β-диметилянтарной к-ты в 300 *мл* абс. спирта нагревают до 65—75° с 1200 *г* 2%-ной NaHg, добавляют небольшими порциями в 1 н. спирт. HCl, через несколько часов спирт удаляют в вакууме, остаток растворяют в 300 *мл* воды, промывают эфиром, прибавляют 100 *мл* конц. HCl и кипятят ~ 12 час. Холодный р-р вновь промывают эфиром, выпаривают досуха в вакууме, экстрагируют кипящим CH_3OH, упаривают до 100 *мл* и переосаждением эфиром выделяют хлоргидрат **IV**, выход 49%, т. разл. >250°. К 7,5 *г* хлоргидрата **IV** в 40 *мл* спирта, добавляют 3,77 *мл* пиридина и оставляют на ~ 12 час. в холодильнике, получают **IV**, выход 88%, т. пл. 265—270° (из горячей воды). Л. И.

78124. Получение изомерных тиобензоатов производных аминоспиртов. Буасье, Мален (Synthèse de thiobenzoates isomères dérivant d'aminoalcools. Boissier Jacques-Robert, Malen Charles), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 10, 1216—1219 (франц.)

Синтезированы для фармакологич. испытаний $C_6H_5C(=S)OCH_2CH_2R$ (**Ia — г**) и изомерные $C_6H_5C(=O)SCH_2CH_2R$ (**IIa — г**) (везде **а** $R=N(C_2H_5)_2$; **б** $R=N(CH_3)_2$; **в** R=морфолинил; **г** R=пиперидил). В охлажд. смесь 20 *г* C_6H_5CN и 23,5 *г* $(C_2H_5)_2NCH_2CH_2OH$ пропускают 15 час. сухой HCl (газ), через 12 час. реакционную массу растворяют в 150 *мл* ледяной воды, подщелоченной 2 н. р-ром соды, осадок экстрагируют эфиром, в вытяжку пропускают 15 час. сухой H_2S

и затем насыщают на холоду сухим HCl (газом). Выход хлоргидрата (ХГ) **Iа** 22 *г*, т. пл. 132—133° (из метилэтилкетона). Аналогично получены ХГ (указана т. пл. в °С): **Iб** 147—148; **Iв**, 185—186; **Iг**, 168—168,5. 7 *г* C_6H_5COCl по каплям добавляют за 2 часа к смеси 7 *г* $HSCH_2CH_2R$ (**IIIа**), 100 *г* воды и 10 *г* соды, экстрагируют эфиром, выход ХГ **IIа** 10 *г*, т. пл. 138—139° (из метилэтилкетона). Аналогично получены ХГ (указана т. пл. в °С): **IIб**, 164,5—165; **IIв**, 220—221; **IIг**, 196—197. **III** получены взаимодействием этиленсульфида (**IV**) и вторичных аминов (0,5 моля **IV** в 20 *мл* C_6H_6 прибавляют к амину и оставляют стоять во льду 20 дней). Получены следующие **III** (перечисляются выход в %, т. кип. в °С/*мм*, т. пл. ХГ в °С): **IIIб**, 60, 40—45/20, 157; **IIIа**, 60, 65—70/20, 172—175, пикрат, т. пл. 154, $n^{20}D$ 1,467; **IIIв**, 80, 106—110/20, 144, пикрат, т. пл. 113, $n^{20}D$ 1,5019; **IIIг**, 60, 90—95/20, 195, пикрат, т. пл. 129, $n^{20}D$ 1,5019. Н. П.

78125. Дегидратация или Бекмановская перегруппировка альдоксимов под действием фтористого бора. Превращение альдоксимов в соответствующие амиды. Хоффенберг, Хаусер (Dehydration or Beckmann rearrangement of aldoximes with boron fluoride Conversion of aldoximes to corresponding amides. Hoffenberg David S., Hauser Charles R.), J. Organ. Chem., 1955, **20**, № 11, 1496—1500 (англ.)

Изучено действие BF_3 на *син*-альдоксимы и термич. разложение описанного ранее (РЖХим, 1956, 77994), N-координационного комплексного соединения *анти-n*-$ClC_6H_4CH = N^+(OH) - BF_3^-$ (*анти*-**I**). При 150° *анти*-**I** превращается в *n*-ClC_6H_4CN (**II**) и *n*-$ClC_6H_4CONH_2$ (**III**). Предположено, что промежуточным продуктом р-ции является О-координационный комплекс, *анти-n*-$ClC_6H_4CH = N - O^+H - BF_3^-$. При термич. разложении *анти*-**I** образуется также 6% *n*-ClC_6H_4NHCHO, который возникает, вероятно, в результате Бекмановской перегруппировки *син*-**I**, небольшое кол-во которого может находиться в состоянии равновесия с *анти*-**I**. Р-ция *син*- или *анти-n*-$ClC_6H_4CH{=}NOH$ (**IV**) с BF_3 в CH_3COOH при 115—120°, при которой, в качестве промежуточного продукта также образуется **I**, приводит к колич. получению **III**. Образование **III** из *анти*-**IV** должно быть отнесено за счет 1,2-сдвига атома Н. При получении **III** из *син*-**IV** происходит предварительная изомеризация в *анти*-изомер. Кроме того, образование **III** может происходить путем *транс*-дегидратации *анти*-**IV**, сопровождаемой присоединением воды к получающемуся **II**. Другие ароматич. *син*-альдоксимы и *син*-гептальдоксим под действием BF_3 также превращаются в амиды. Получение *n*-$(CH_3)_2NC_6H_4CONH_2$ по этому методу может иметь препаративное значение. При нагревании 10 *г* **I** до 150° начинается бурная р-ция, по охлаждении отгоняют с паром 2,37 *г* **II** и из остатка выделяют 1,2 *г* **III**. В другом опыте к остатку после отгонки с паром добавляют 100 *мл* 20%-ного NaOH и кипятят 12 час., получают 0,4 *г* *n*-ClC_6H_4 H_2 и 2 *г* *n*-ClC_6H_4COOH. 2—3 *г* альдоксима растворяют в 20 *г* $BF_3 \cdot 2CH_3COOH$ (**V**), нагревают 10 мин. при 115—120°, охлаждают и подщелачивают, выделяют следующие $RCONH_2$ (перечисляются R, выход в %, т. пл. в °С): C_6H_5, 98, 124—127; *n*-ClC_6H_4, 95, 177—178; *n*-$(CH_3)_2NC_6H_4$, 95, 207—208; *м*-$NO_2C_6H_4$, 98, 139—140; *о*-HOC_6H_4, 47, 138—139; *n*-$CH_3OC_6H_4$, 70, 152—154; C_6H_{13}, 74, 92—94. К 20 *г* **V** добавляют при 115—120° 3 *г* *син*-**IV** и через 15 сек. смесь выливают в 100 *мл* 6 н. NaOH + лед., выделяют 5% **II**, т. пл. 90—92°, и 17% **III**. При р-ции **II** с **V** в тех же условиях получают 50% **II** и 47% **III**. П. А.

78126. Синтезы в ряду диференилового эфира. III. Сульфирование 4-нитро- и 2,4-динитродифенилового эфиров. Хан, Коханский, Тежак-Енич (Sinteze u redu difeniletera. III. O sulfoniranju 4-nitro- i 2,4-dinitrodifeniletera. Hahn V., Kochansky Z. Tezăk-Jenić V.), Arhiv kemiju, 1954, **26**, № 4, 257—265 (хорв.; рез. англ.)

Показано, что $4\text{-}NO_2C_6H_4OC_6H_5$ (**I**) легко сульфируется конц. H_2SO_4 (**II**), образуя $4\text{-}NO_2C_6H_4OC_6H_4SO_3H\text{-}4$ (**III**) и незначительное кол-во $4\text{-}NO_2C_6H_4OC_6H_4SO_3H\text{-}2$ (**IV**); при сульфировании $2,4\text{-}(NO_2)_2C_6H_3OC_6H_5$ (**V**) получается исключительно $2,4\text{-}(NO_2)_2C_6H_3OC_6H_4SO_3H\text{-}4$ (**VI**), строение которой доказано синтезом из 4-хлор-1,3-динитробензола (**VII**) и $4\text{-}KOC_6H_4SO_3K$ (**VIII**). Смесь 0,023 моля **I** и 0,1 моля **II** нагревают 2 часа на водяной бане, выливают на 10 *г* льда, выпадают кристаллы гидрата **III**, выход неочищ. 10 *г*, т. пл. 84—85° (очищ. через Ва-соль, из петр. эф.). S-бензилтиурониевая соль, т. пл. 194—195° (из разб. сп.); хлорангидрид, т. пл. 85—85,5° (из эф.+ петр. эф.); амид, т. пл. 130—131° (из разб. сп.). К водн. р-ру гидрата **III** прибавляют 50%-ный КОН, при охлаждении выпадает К-соль **III**, выход 90,4%; фильтрат выпаривают досуха, остаток (1 *г*) нагревают 1,5 часа с 2 *г* PCl_5, смешивают с водой и экстрагируют эфиром, эфир выпаривают и к оставшемуся сульфохлориду (0,12 *г*) прибавляют 2 *мл* 25%-ного NH_3, получают амид **IV**, выход 1,3%, т. пл. 198—200°. Таким же способом (нагревание 30—60 мин.) из **V** и **II** получают моногидрат **VI**, т. пл. 108—110° (из бзл.); **VI** лучше выделять через Ва-соль, выход 84—96%; S-бензилтиурониевая соль, т. пл. 190—191° (из разб. сп.). 0,03 моля **VIII** в 10 *мл* H_2O размешивают с 0,033 моля **VII** и нагревают 2 часа, охлаждают льдом, кристаллы растворяют в 35 *мл* воды и охлаждают ~ 16 час, фильтрат выпаривают досуха и получают К-соль **VI**, выход 99%. Х. Г.

78127. Синтезы в ряду дифенилового эфира. IV. Феноксифенилгидразины. Хан, Шкарич, Милер, Стоянац (Sinteze u redu difeniletera. IV. O fenoksifenilhidrazinima. Hahn V., Škarić V., Miler E., Stojanac Z.), Croat. chem. acta, 1956, **28**, № 1, 57—65 (хорв.; рез. англ.)

Из *о*-, *м*- и *n*-$NH_2C_6H_4OC_6H_5$ диазотированием и дальнейшей р-цией с $SnCl_2$ и HCl (к-той) получены соответствующие хлоргидраты $NH_2NHC_6H_4OC_6H_5$ (**I**) и из них свободные основания (**II**). Конденсацией **II** с C_6H_5CHO синтезированы гидразоны $C_6H_5CH = NNHC_6H_4OC_6H_5$ (**III**), при р-ции **I** с KCNO образуются семикарбазиды $NH_2CONHNHC_6H_4OC_6H_5$ (**IV**). При конденсации *м*- и *n*-**II** с ацетоуксусным эфиром (с *о*-**II** р-ция не идет) образуются $C_6H_5OC_6H_4NHN = C(CH_3)CH_2COOC_2H_5$ (**V**), которые при нагревании (130—140°, 3,5—4 часа) превращаются с отщеплением C_2H_5OH в пиразолоны $C_6H_5OC_6H_4NNHC(CH_3) = CHCO$ (**VI**). К диазораствору из 9,25 *г* *о*-$NH_2C_6H_4OC_6H_5$ прибавляют (—5—0°) 40 *г* $SnCl_2 \cdot 5H_2O$ в 57 *мл* конц. HCl, осадок растворяют в 400 *мл* горячей воды, пропускают H_2S, из фильтрата выделяется *о*-**I**, выход 80%, т. пл. 178—179° (разл.; из сп.). Получены следующие в-ва (указан выход в % и т. пл. в °С, в скобках р-ритель при перекристаллизации): *о*-**II**, —, 150—151 (сп.), т. кип. 222—230°/16 *мм*, пикрат, —, 116—117 (разб. сп.); *о*-**III**, 80, 130—130,5 (сп.); *о*-**IV**, колич., 172—173 (разб. сп.); *м*-**I**, 74,5, 171—173 (разб. сп.); *м*-**II**, —, 60—61 (толуол-петр. эф.), пикрат, —, 106—107 (разб. сп.); *м*-**III**, —, 110 (сп.); *м*-**IV**, —, 153—154 (разб. сп.); *м*-**V**, —, 111—111,5 (сп.); *м*-**VI**, 124—125 (сп.); *n*-**I**, 70, 172—173 (разл., сп.); *n*-**II**, —, 51—52 (толуол-петр. эф.), т. кип. 218—225°/16 *мм*, пикрат, —, 94—95 (разб. сп.); *n*-**III**, —, 106—107 (сп.); *n*-**IV**, —, 158—159 (разб. сп.); *n*-**V**, —, 107—108 (сп.); *n*-**VI**, 144—145 (сп.). *n*-**I** получен также следующим образом: диазораствор из 9,25 *г* *n*-$NH_2C_6H_4OC_6H_5$ прибавляют к охлажд. р-ру 31,5 кристаллич. Na_2SO_3 в 128 *мл* воды, 2,2 *г* NaOH и 25 *г* льда, отделяют *n*-$C_6H_5OC_6H_4N = NSO_3Na$ (**VII**), выход 91%, т. пл. 185—187° (разл.; вода или разб. сп.). К р-ру 13,65 *г* **VII** в 130 *мл* воды и 6 *мл* лед. CH_3COOH прибавляют 5,5 *г* Zn-пыли, отделяют *n*-$C_6H_5OC_6H_4NHNHSO_3Na$, выход 49,5%, т. разл.

XUM

280° (из воды), который при нагревании 1 час со спиртом-конц. HCl превращается в *n*-I, выход 97,5%. Я. К.

78128. N-(ω-бромалкил)-сахарины и N, N'-ундекаметилендисахарин. Коммерфорд, Донахо (N-(ω-bromoalkyl)-saccharins and N, N'-undecamethylenedisaccharin. Commerford John D., Donahoe Hugh B.), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 5, 583—584 (англ.)

Взаимодействием Na-производного сахарина (I) с $Br-(CH_2)_nBr$ (II) синтезированы ω-$Br(CH_2)_n$ — замещ. у N (III); одновременно образуется примесь полиметилендисахаринов. 0,027 моля I, 3 *мл* $HCON(CH_3)_2$ и 0,11 моля II нагревают 3 часа при 160—170°, отделяют NaBr, фильтрат выливают в 50 *мл* холодной воды, извлекают эфиром, отгоняют р-ритель и избыток II, извлекают эфиром III, который перекристаллизовывают из петр. эфира и *изо*-C_3H_7OH. Получены следующие III (указаны значение *n*, выход в % и т. пл. в °C): 2, 97, 96; 3, 61, 92,5; 4, 70, 71—72; 5, 33, 53,5; 6, 46, 70,5—71; 7, 64, 47,5—48; 8, 59, 54; 9, 62, 28; 10, 83, 43—44. Нагревают 1 час. смесь 0,011 моля I, 10 *мл* $HCON(CH_3)_2$ и 0,005 моля II ($n=11$), после обычной обработки получен N, N'-ундекаметилендисахарин, выход 42%, т. пл. 68° (из ацетона-сп.). Все т-ры плавления исправлены. Я. К.

78129. Производные флуорена. II. 9-арилиминопроизводные. Тейлор, Флетчер (Derivatives of fluorene. II. 9-arylimino compounds. Taylor Murray E., Fletcher T. Lloyd), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 5, 523—527 (англ.)

В связи с канцерогенной активностью производных флуорена взаимодействием замещ. флуоренонов (I) с ароматич. аминами (анилином (II), *n*-$FC_6H_4NH_2$ (III), *n*-$CH_3CONHC_6H_4NH_2$ (IV), *n*-$C_6H_5C_6H_4NH_2$ (V), β-нафтиламином (VI), *n*-$NH_2C_6H_4NH_2$ (VII), бензидином (VIII)) получен ряд азометинопроизводных флуорена (IX). В качестве катализаторов применялись $ZnCl_2$ (А) при 160—190°, $AlCl_3$ (Б) при 120—130°, CH_3COOH (В) при т-ре кипения, C_6H_5OH (Г) при т-ре кипения и CF_3COOH (Д). В случае нитрозамещ. I во избежание затруднений с очисткой IX соотношение амин : I = < 2 : 1 и отношение А : I = > 1 *г* : : 0,1 моля. При р-ции 2,5-динитро-I с II или III образуется смесь двух изомерных IX, отличающихся по кристаллич. форме. В типичном опыте смесь 0,05 моля 2-нитро-I, 10 *мл* II и 0,2 *г* Б нагревают 15 мин. при 125±5°, прибавляют небольшое кол-во горячего $CHCl_3$, упаривают до ~ 30 *мл*, выделен N-(2-нитрофлуоренилиден)-анилин, выход 73%, т. пл. 142—143° (из хлф.). Смесь 0,05 моля 2-ацетамидофлуоренона, 0,021 моля VIII и 0,1 моля Г нагревают 20 мин., извлекают 150 *мл* кипящего ацетона 10,3 *г* N, N'-ди-(2-ацетамидофлуоренилиден)-бензидин, т. пл. 379—380° (разл.; из $C_6H_5NO_2$). 0,061 моля I, 0,028 моля VII и 25 *мл* лед. CH_3COOH нагревают 10 мин., осадок отделяют, фильтрат упаривают досуха и извлекают горячим спиртом, общий выход N, N'-дифлуоренилиден-*n*-фенилендиамина 70%, т. пл. 293—294°. Из II и I с А получены следующие IX (перечисляются заместители в I, продолжительность р-ции в мин., т-ра в °C, выход в %, т. пл. в °C): H, 45, 183—185, 81, 88—89 (сп.); 2,7-$(NO_2)_2$, 45, 177—183, 62, 245,5—246,5 (хлф.); 2,5-$(NO_2)_2$, 60, 180—183, 20, 247,5—248 (хлф.), и выход 53%, т. пл. 211—212 (хлф.); 2, 4, 7-$(NO_2)_3$, 60, 185—190, 67, 224—225 (хлф.); 2-CH_3CONH, 45, 183—190, 66, 223—224 (хлф.); 2-C_6H_5CONH, 50, 190—195, 85, 238—239 (хлф.); 2-CH_3NH, 45, 185—190, 59, 141—142 (хлф.-CCl_4); 2-$(CH_3)_2N$, 45, 165—175, 60, 129—131 (хлф.-CCl_4); CF_3CONH, 30, 185—190, 89, 195—205 (разл.; хлф.). Из III и I с А получены следующие IX (те же показатели): H, 60, 170—175, 87, 142—143 (сп.); 2-NO_2, 30, 170—175, 84, 228—229 (хлф.); 2,7-$(NO_2)_2$, 45, 175—180, 87, 272—273 (хлф.); 2,5-$(NO_2)_2$, 60, 175—180, 55, 178—179 (хлф.), и выход 26%, т. пл. 180—181° (хлф.); 2, 4, 7-$(NO_2)_3$, 70, 190—195, 87, 232,5—233,5 (хлф.); 2-CH_3CONH, 45, 175—180, 83, 205—206 (ацетон). Из IV и I получены IX (те же показатели, дополнительно указан катализатор): H, Б, 15, 125—135, 90, 250—251 (хлф.); 2-NO_2, В, 15, 135—140, 42, 314—315 (отмыт хлф.); 2-CH_3CONH, А, 45, 175—185, 89, 253—254 (сп.). Из V получены IX: H, Д, 90, 190, 60—65, 193,5—194 (сп.); 2-NO_2, Д, 90, 190, 50, 210—211 (бзл.); 2,5-$(NO_2)_2$, Д, 90, 190, 70, 200—201 (бзл.). Из VI получены IX: H, катионообменная смола дуолит С-60, 90, 190, 62, 113,5—115 (неиспр.; сп.); 2-NO_2, А, 90, 190, 45, 166—167 (бзл.). Из VII получены IX: 2-NO_2, В, 20, кипячение (кип), 86, > 400 (разл.; отмыт сп. и CH_3COOH); 2,7-NO_2, В, 10, кип, 95, 444—448 (разл.; из *o*-$CH_3C_6H_4NO_2$); 2, 4, 7-$(NO_2)_3$, В, 25, кип, 85, 404—405 (разл.; отмыт сп. и CH_3COOH); 2-CH_3CONH, Г, 360, кип, 71, 378—380 (разл.; $C_6H_5NO_2$); 2-NH_2, А, 15, 190—195, 69, 304—305 (разл.; $C_6H_5NO_2$). Из VIII получены IX: H, В, 30, кип, 40, 350—352 (хлф.); 2-NO_2, В, 20, кип, 62, 402—404 (разл.; отмыт сп. и CH_3COOH); 2,7-$(NO_2)_2$, В, 30, кип, 420—422 (разл., отмыт сп. и CH_3COOH); 2,4,7-$(NO_2)_3$, В, 20, кип, 75, 390—391 (отмыт сп. и CH_3COOH). Из α-нафтиламина и незамещ. I в присутствии А (90 мин., 175°) получен флуоренилиден-α-нафтиламин, выход 45—50%, т. пл. 116—117° (из сп.; неиспр.). Все т-ры плавления исправлены. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 46918. Я. К.

78130. Восстановление одной нитрогруппы в 2,5-динитрофлуорене. Уэйсбергер, Уэйсбергер (The monoreduction of 2,5-dinitrofluorene. Weisburger John H., Weisburger Elizabeth K.), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 5, 514—515 (англ.)

При восстановлении 2,5-динитрофлуорена (I) H_2S образуется 2-амино-5-нитрофлуорен (II), изомерный 2-нитро-5-аминофлуорен (III), а также немного 2,5-диаминофлуорена (IV). Образование II подтверждено получением 4-нитрофлуорена (V) при дезаминировании продуктов р-ции по описанному методу (РЖХим, 1956, 46919), окислением V в 4-нитрофлуоренон, восстановлением последнего в 4-аминофлуорен (VI) и сравнением УФ-спектров ацетильных производных VI и 2-аминофлуорена. Продукт восстановления I, описанный как II (J. Amer. chem. Soc., 1952, **74**, 4540), на самом деле является III. В нагретую взвесь 17 *г* I в 435 *мл* спирта и 63 *мл* 15 н. NH_4OH пропускают 3 часа H_2S, добавляя через 1 и 2 часа 12 *мл* р-ра NH_4OH, вводят р-р 12,5 *г* NaCl в 500 *мл* воды, отделяют осадок, который обрабатывают HCl (к-той), при охлаждении выделяется осадок (А), из фильтрата прибавлением р-ра NH_4OH и хроматографированием на Al_2O_3 выделен IV, т. пл. 177—178,5°; к осадку А в 100 *мл* спирта прибавляют 10 *мл* NH_4OH и через 30 мин. 500 *г* льда, осадок (9,5 *г*) кристаллизуют из CH_3COOH-5,4 н. H_2SO_4 и выделяют свободные основания (8,2 *г*, осадок Б), из кислого маточного р-ра после нейтр-ции и хроматографирования выделено 255 *мг* III, т. пл. 164,5—166°. Осадок Б снова кристаллизуют из CH_3COOH-H_2SO_4 и затем выделяют 6,3 *г* основания II, т. пл. 104,5—105° (из водн сп. и затем C_6H_{12}), из кислого маточного р-ра выделено еще 0,5 *г* III. При кристаллизации смеси II и III из C_6H_6 выделяется только III, II хорошо растворим в C_6H_6. Действием $(CH_3CO)_2O$ на II в C_6H_6 получен 2-ацетиламидо-5-нитрофлуорен (VII), выход 75%, т. пл. 235—237° (из сп.-CH_3COOH). При восстановлении I $SnCl_2$ в кислой среде получены аналогичные результаты. Приведены УФ-спектры II и VII. Я. К.

78131. Алкилтетралины. Часть II. 2- и 6-метил-, -*н*-пропил- и -*н*-бутилтетралины. Бейли, Стейвли (Alkyltetralins. Part II. The 2- and 6-methyl-, -*n*-propyl and -*n*-butyltetralins. Bailey A. S., Staveley C. M.), J. Inst. Petrol., 1956, **42**, № 387, 97—103 (англ.)

Синтезированы и охарактеризованы 2- и 6-замещ. алкилтетралины, $C_{10}H_{11}R$ (Ia, R = 2-CH_3; Iб, R = 2-C_3H_7; Iв, R = 2-C H_9; IIa, R = 6-CH_3; IIб, R = 6-C_3H_7; IIв, R = 6-C_4H_9). Для синтеза Ia — в из α-тетралона (III) и $(COOC_2H_5)_2$ (IV) получен этиловый эфир тетралон-1-ил-2-глиоксиловой к-ты (V) и далее 2-карбэтокситетралон-1 (VI). При конденсации VI с галоидными алкилами

и последующем декарбоксилировании образуются 2-алкилтетралоны-1, $RC_{10}H_9O$ (**VIIa**, R = CH_3; **VIIб** R = C_3H_7; **VIIв**, R = C_4H_9) и после разложения их семикарбазонов **Ia—в**. Для сравнения **Ia** также синтезирован из $C_6H_5CH_2C(CH_3)=C(CN)COOC_2H_5$ (**VIII**) через $C_6H_5CH_2CH(CH_3)CH(CN)COOC_2H_5$ (**IX**), β-бензилмасляную к-ту (**X**) и 3-метилтетралон-1 (**XI**). Из *n*-$CH_3C_6H_4COCH_2CH_2COOH$ через γ-*n*-толилмасляную к-ту и 7-метилтетралон-1 (**XII**) синтезирован **IIa**. Для получения **IIб—в** исходили из 6-ацилтетралинов, $RCOC_{10}H_{11}$ (**XIIIa**, R = C_2H_5; **XIIIб**, R = C_3H_7). К C_2H_5ONa (из 9,5 *г* Na) в 200 *мл* C_6H_6 при 0° в N_2 прибавлен р-р 30 *г* **III** и 60 *г* **IV** в 75 *мл* C_6H_6; после обычной обработки выделен **V**, выход 87%, т. пл. 47,5—48° (из сп. при —10°). При нагревании **V** с Na_2CO_3 и порошком стекла (1—3 часа, 180—200°) образуется **VI**, выход 75—85%, т. кип. 116—120°/0,2 *мм*, т. пл. 34—36° (из петр. эф. при —10°). К р-ру 100 *г* **VI** в 150 *мл* спирта прибавлен р-р C_2H_5ONa (из 11,6 *г* Na и 665 *мл* сп.) и затем смесь 130 *г* CH_3J и 50 *мл* спирта; после кипячения 1 час и добавления р-ра 50 *г* KOH в 100 *мл* воды смесь кипятили 9 час.; получен **VIIa**, выход 85,5%, т. кип. 126°/12,5 *мм*, т. пл. 15° (из петр. эф. при —15°), $n^{20}D$ 1,5541; 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 224° (из целлосольва); семикарбазон (СМ) (**XIV**), т. пл. 196—197° (из сп.). Смесь **XIV** (из 53 *г* **VIIa**) и 61 *г* KOH в 450 *мл* $HOCH_2CH_2OH$ кипятили 0,5 часа, а затем с отгонкой — 4 часа до 194°; получен **Ia**, выход 76%, т. кип. 219,8°/751 *мм*, 110,5°/27 *мм*, т. пл. —43,1°, $n^{20}D$ 1,5267, $n^{25}D$ 1,5243. d_4^{20} 0,9432. Аналогично **VIIa**, из **VI** и C_3H_7J синтезирован **VIIб**; выход 60%, т. пл. 43—43,5° (из петр. эф. при —10°). ДНФГ, т. пл. 146,5° (из сп.); СМ, т. пл. 185,5° (из сп.). Аналогично **Ia** получен **Iб**, выход 68%, т. кип. 260,1°/750 *мм*, 112,4°/18 *мм*, т. пл. —7,5°, $n^{20}D$ 1,5202, $n^{25}D$ 1,5182, d_4^{20} 0,9331. Так же получен **VIIв**, т. кип. 164°/15 *мм*, т. пл. 11,4—11,8° (из ацетона при —78°); $n^{20}D$ 1,5358; ДНФГ, т. пл. 144° (из сп.); СМ, т. пл. 150,5° (из целлосольва). Из этого СМ получен **Iв**, выход 80%, т. кип. 278,8°/763 *мм*, 125,5°/8 *мм*, т. пл. —30,1° $n^{20}D$ 1,5161, $n^{20}D$ 1,5141, d_4^{20} 0,9273. Смесь 100 *г* бензилметилкетона, 84,9 *г* $CNCH_2COOC_2H_5$, 11,7 *г* CH_3COONH_4, 36 *г* CH_3COOH и 150 *мл* C_6H_6 кипятили с отгонкой воды 8 час.; получен **VIII**, выход 57%, т. кип. 120—130°/0,4 *мм*, $n^{20}D$ 1,5338. Гидрированием в спирте (Pd/$SrCO_3$, 5 *ат* H_2) **VIII** превращен в **IX**, т. кип. 121—123°/0,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4997—1,4999. После нагревания 10 час. **IX** со смесью CH_3COOH, H_2SO_4 и воды (2 : 1 : 1) выделена **X**, выход 63%, т. кип. 120—130°/0,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,5120; амид, т. пл. 80,5° (из петр. эф.); анилид, т. пл. 103,5° (из водн. сп). Циклизацией хлорангидрида **X** (из 60,5 *г* **X** и $SOCl_2$) в 165 *мл* CS_2 действием 50 *г* $AlCl_3$ (кипячение 1,5 часа) получен **XI**, выход 74,5%, т. кип. 136—138°/15 *мм*, т. пл. 16,9° (из петр. эф.), $n^{20}D$ 1,5522; ДНФГ, т. пл. 241° (из целлосольва); СМ (**XV**), т. пл. 189° (из водн. сп.). Из **XV** так же, как и из **XIV**, получен **Ia**. СМ **XII**, т. пл. 228° (из сп.-целлосольва) превращен, как описано выше, в **IIa**, т. кип. 229,1°/758 *мм*, 124,1°/37 *мм*, т. пл. —38,7°, $n^{20}D$ 1,5352, $n^{25}D$ 1,5330, d_4^{20} 0,9529; одновременно образовался азин **XII**, т. пл 146° (из петр. эф.). Из тетралина и C_2H_5COCl в CS_2 при действии $AlCl_3$ образуется **XIIIa**, т. кип. 166—170°/14 *мм*, т. пл. от —2,5 до —1,6° (из петр. эф. при —78°), $n^{20}D$ 1,5537; СМ, т. пл. 200° (из сп.); ДНФГ, т. пл. 199° (из сп.). Из **XIIIa** обычным путем получен **IIб**, т. кип. 262,1°/748 *мм*, 117,1°/9 *мм*, т. пл. —51,7°, $n^{20}D$ 1,5263, $n^{25}D$ 1,5242, d_4^{20} 0,9359. Аналогично из **XIIIб** (т. кип. 170—174°/13 *мм*, 125°/1 *мм*, т. пл. 6,5°, $n^{20}D$ 1,5468; ДНФГ, т. пл. 201°) получен **IIв**, т. кип. 281,2°/764 *мм*, 129,9°/8 *мм*, $n^{20}D$ 1,5220, $n^{25}D$ 1,5200, d_4^{20} 0,9286. Часть I см. РЖХим, 1956, 61512.

А. Б.

78132. Производные замещенных роданилинов и роданнафтиламинов с точки зрения фармакодинамики. Бу-Хой, Лок, Сьёнг (Dérivés des rhodananilines substituées et des rhodanonaphtylamines, d'intérêt pharmacodynamique. Buu-Hoi N. P., Loc T. B., Xuong N. D.), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 5, 790—793 (франц.)

С целью изучения антибактериальных свойств действием $(SCN)_2$ на анилины синтезированы *n*-роданилин (**I**), 2-метил-**I** (**II**), 3-метил-**I** (**III**), 2-хлор-**I** (**IV**), 4-роданнафтиламин-1 (**V**) и 1-роданнафтиламин-2 (**VI**). **I—VI** реагируют с арилизотиоцианатами с образованием соответствующих 4′-родантиокарбанилидов (ТК). Все полученные ТК исследованы на антибактериальную и антивирусную активность. Для сравнения синтезированы аналогичные 4′-роданкарбанилиды (КА). Конденсацией **I—VI** с *n*-ацетамидобензолсульфохлоридом (**VII**) получены соответствующие сульфаниламиды (СА) и из них — продукты деацетилирования. При обработке СА водн. р-ром Na_2CO_3 они теряют SCN-группу. Действием $(SCN)_2$ в момент выделения на р-р соответствующего амина в CH_3OH получены **I—VI** (соответственно выход в %: 70, 75, 60, 72, 70, 92). К конц. спирт. р-ру **II** при 50—60° добавляют 1 моль *n*-толилизотиоцианата и нагревают еще несколько минут, выход 4,2′-диметил-ТК 92%, т. пл. 143° (из CH_3OH). Аналогично из **II** получены следующие ТК (указаны заместители и т. пл. в °С): 4-этокси-2′-метил, 139 (из сп.); 4-фтор-2′-метил, 169; 4-хлор-2′-метил, 175; 4-бром-2′-метил, 195. Из **IV** получены ТК: 4-этокси-2′-хлор, 161 (из сп.); 4-фтор-2′-хлор, 161 (из сп.); 4,2′-дихлор, 166 (из сп.); 4-бром-2′-хлор, 172 (из сп.). Из **I** и α-нафтилизотиоцианата получена N-(4-роданфенил)-N′-α-нафтилтиомочевина, т. пл. 166° (из сп.). К р-ру 15 *г* **II** в C_6H_6 при 50—60° добавляют 10,9 *г* фенилизоацианата и нагревают несколько минут, выход 2-метил-КА колич., т. пл. 189° (из сп.) Аналогично из **II** получены КА (указаны заместители и т. пл. в °С (из сп.)): 4,2′-дихлор, 202; 4-этокси-2′-метил, 198; N-(4-этоксифенил)-N-(4-роданнафтил-1)-мочевина, 235. К р-ру 15 *г* **II** в 150 *мл* C_5H_5N добавляют 21 *г* **VII**, нагревают 15 мин. при 70—80°, выливают на лед, подкисляют 1%-ной HCl и отделяют N^4-ацетил-N′-(4-родан-2-метилфенил)-сульфаниламид (**VIII**), выход ~ 30%, т. пл. 218° (из C_5H_5N). К р-ру **VIII** в кипящем спирте добавляют 20 *мл* конц. HCl, кипятят 4 часа, отгоняют спирт, к остатку добавляют воду и $NaHCO_3$, выход N′-(4-родан-2-метилфенил)-сульфаниламида 75%, т. пл. 141° (из сп.). Аналогично получены СА (в скобках т. пл. в °С диацетилированного СА): N^4-ацетил-N′-(4-родан-3-метилфенил)-, 216 (123); N^4-ацетил-N′-(4-родан-2-хлорфенил), 200 (153); N^4-ацетил-N′-(4-роданнафтил-1)-, выход > 50%, 235 (209); N^4-ацетил-N′-(1-роданнафтил-2)-, 257 (238).

И. Л.

78133. 3-*трет*-бутилтионафтен. Корсон, Тифентал, Атвуд, Хейнцелман, Рейлли (3-*tert*-butylthianaphthene. Corson B. B., Tiefenthal H. E., Atwood G. R., Heintzelman W. J., Reilly W. L.), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 5, 584—586 (англ.)

Алкилированием тионафтена (**I**) получен 3-*трет*-бутил-**I** (**II**), при обессеривании которого образуется α-*трет*-бутилэтилбензол (**III**), строение которого подтверждено встречным синтезом. В 1,5 моля **I** и 50 *г* 100%-ной H_3PO_4 пропускают при перемешивании (125°) 3 моля изобутилена, извлекают эфиром **II**, выход 75%, т. кип. 149°/20 *мм*, $n^{25}D$ 1,5871, d_4^{25} 1,0578. Нагревают 16 *г* **II** и 180 *г* скелетного Ni в 500 *мл* абс. спирта, из фильтрата выделен **III**, выход 85%, т. кип. 91—94°/20 *мм*, $n^{25}D$ 1,4915, d_4^{25} 0,8667; ИК-спектр указывает на содержание 5—10% α-*трет*-бутилстирола (**IV**). Р-р 0,7 моля

XUM

пинаколона в 100 *мл* эфира прибавляют за 1 час к кипящему р-ру C_6H_5Li (из 1,5 моля Li) и 0,77 моля C_6H_5Br в 150 *мл* эфира, перемешивают еще 1 час, через ~65 час. прибавляют 25 *мл* спирта и 175 *мл* воды, выделен 2-фенил-3,3-диметилбутанол (**V**), выход 78%, т. кип. 128°/20 *мм*, $n^{25}D$ 1,5157, d_4^{25} 0,9705. **V** получен также р-цией $C_6H_5COCH_3$ с $(CH_3)_3CMgCl$, выход 9%. Пропусканием **V** над Al_2O_3 (275°/150 *мм*) получен **IV**, выход 70%, т. кип. 75°/10 *мм*, $n^{25}D$ 1,4992, d_4^{25} 0,8733. Гидрированием **IV** над PtO_2 получен **III**, выход 80%. Из **III** по методу Ипатьева и Шмерлинга (J. Amer. Chem. Soc., 1937, 59, 1056) получено *n*-ацетамидопроизводное, т. пл. 146,5—147,5° (из водн. CH_3OH). Приведены кривые ИК-спектров **III** и **IV**. Я. К.

78134. Окисление производных антрацена и фенантрена в ядро. Джайн, Сешадри (Nuclear oxidation in anthracene and phenanthrene systems. Jain A. C., Seshadri T. R.), J. Scient. and Industr. Res., 1956, (B — C) 15, № 2, B61 — B65 (англ.)

Ализарин (**I**), 2-метиловый эфир-**I** (**II**), пурпуроксантин (**III**) и его 3-метиловый эфир (**IV**) не окисляются по Элбсу и Дакину вследствие пониженной реакционной способности этих соединений из-за наличия двух CO-групп и образования внутримолекулярной водородной связи. Осуществлено двуступенчатое окисление антролов и фенантролов. β-Антрол (**V**) превращают по Гаттерману или конденсацией с гексамином (**VI**) в 2-окси-1-антральдегид (**VII**), при окислении которого образуется 1,2-антрадиол (**VIII**), полученный также из β-антролацетата (**IX**). Перегруппировкой **IX** по Фрису получен 1-ацето-2-антрол (**X**), окисление которого приводит к **VIII**. Окислением 1,2-диацетоксиантрацена (**XI**) CrO_3 синтезирован диацетат **I** (**XII**), при гидролизе превращающийся в **I**. Аналогичные р-ции осуществлены в случае 2-(**XIII**)и 3-фенантролов (**XIV**). К р-ру 4,8 *г* **I** в 8%-ном р-ре Na_2CO_3 добавляют при 60—70° 4 *мл* $(CH_3)_2SO_4$, нагревают еще 2 часа, подкисляют, выделившийся осадок обрабатывают разб. NH_4OH, растворяют в C_6H_6, добавляют спирт. р-р 1,12 *г* KOH и отделяют K-соль **II**, из которой выделен **II**, выход 3,8 *г*, т. пл. 228—230° (из бзл.). К 2,4 *г* **I** в ацетоне прибавляют 1 *мл* $(CH_3)_2SO_4$ и 5 *г* K_2CO_3, через 10—12 час. отгоняют р-ритель, подкисляют разб. HCl, нагревают и отфильтровывают **II**, выход 2,2 *г*. Из **III** или пурпурина (**XV**) и 1 моля $(CH_3)_2SO_4$, как описано для **I**, получены с выходом 80% соответственно **IV**, т. пл. 193° (из CH_3COOH), и 2-метиловый эфир **XV**, т. пл. 240—241° (из сп.). Метилированием хинизарина 4 молями $(CH_3)_2SO_4$ (30 час.) получена смесь моно- и диметиловых эфиров, разделенная осаждением K-соли моноэфира, т. пл. соответственно 190° (из CH_3OH) и 169—170° (из бзл.). К кипящему р-ру 5 *г* 3-метокси-4-окси-9-антранола в 50 *мл* ацетона и 100 *мл* воды добавляют амальгаму Al (из 1 *г* Al), затем добавляют NH_4OH, кипятят 5 мин., декантированный р-р выливают в разб. HCl (0°) и отделяют 4,2 *г* 2-метокси-1-оксиантрацена, т. пл. 141—142° (разл.; очистка через ацетат, т. пл. 151—152° (из CH_3COOH). Из 5 *г* **V** и 5,5 *г* $Zn(CN)_2$ (эф. HCl (газ), 3 часа) выделяют полутвердый хлоргидрат альдимина, растворяют его в воде, через 24 часа выделяется **VII**, выход 4 *г*, т. пл. 164° (из разб. сп.). 1 *г* **V** в 30 *мл* лед. CH_3COOH и 3 *г* **VI** нагревают 6 час., добавляют 20 *мл* разб. HCl (1 : 1), нагревают 15 мин. при 80°, отгоняют CH_3COOH, добавляют воду и экстрагируют эфиром 0,2 *г* **VII**. 1 моль **IX** и 2 моля $AlCl_3$ нагревают 1,5 часа при 140°, добавляют 100 *г* льда и 15 *мл* HCl и выделяют **X**, выход 2 *г*, т. пл. 218—219° (из бзл.-лигр.). 1 *г* **VII** или **X** растворяют в 4 *мл* 5%-ного NaOH и 15—20 *мл* C_5H_5N, вытесняют воздух N_2 и добавляют при 0° 1 *мл* 15%-ной H_2O_2, через 1,5 часа (20°) нейтрализуют по конго и экстрагируют эфиром **VIII**, выход 0,75 *г*, т. пл. 160—162° (из CH_3OH); диацетат, т. пл. 157° (из этилацетата-петр. эф.). Р-р 1 *г* **XI** в CH_3COOH и 0,8 *г* CrO_3 кипятят 5—7 мин., добавляют кипящую воду и отделяют **XII**, т. пл. 188—190° (из этилацетата). **XII** гидролизуют HCl: CH_3COOH (1:1) и получают **I**, т. пл. 291—292° (возгонка). Из 5 *г* **XIII** по Гаттерману или с **VI** получен 2-окси-1-фенантральдегид (**XVI**), т. пл. 170—172°, выход соответственно 5,5 и 2,8 *г*, т. пл. 170—172° (из бзл.-петр. эф.); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 308° (разл.; из сп.). К р-ру 1 *г* **XVI** в 10 *мл* C_5H_5N добавляют 0,5 *мл* 70%-ного р-ра KOH и окисляют, как описано для **VII**, т. пл. 1,2-диоксифенантрена 178°, диацетат, т. пл. 146—147° (из бзл.-лигр.). **XIV** обрабатывают $Zn(CN)_2$, как описано выше, выход 3-окси-4-фенантральдегида 90%; при р-ции **XIV** с **VI** выход альдегида 50%, т. пл. 98° (из эф.-петр. эф.). И. Л.

78135. 3-Окси-9,10-дифенилантрахинон-1,2. Этьенн, Бурдон (L'hydroxy-3 diphényl-9,10 antraquinone-1,2. Étienne André, Bourdon Jean), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 3, 389—395 (франц.)

Описан синтез 3-метокси-9,10-дифенилантрахинона-1,2 (**I**) и 3-окси-9,10-дифенилантрахинона-1,2 (**II**). Сочетанием 2-окси-3-метокси-9,10-дифенилантрацена (**III**) (РЖХим, 1956, 64920) с $C_6H_5N_2Cl$ получен 1-фенилазо-2-окси-3-метокси-9,10-дифенилантрацен (**IV**), восстановленный в амин, окисление которого привело к **I**. Так же, исходя из 2,3-диокси-9,10-дифенилантрацена (**V**), получен 1-фенилазо-2,3-диокси-9,10-дифенилантрацен (**VI**), из которого не удалось перейти к **II**. Проведена попытка получения **II** гидролизом ацетилимина 3-окси-9,10-дифенилантрахинона-1,2 (**VII**) (РЖХим, 1955, 13976). Восстановительным ацетилированием **VI** получен 1-диацетиламино-2,3-диацетокси-9,10-дифенилантрацен (**VIII**), превращенный щел. гидролизом в 1-ацетиламино-2,3-диокси-9,10-дифенилантрацен (**IX**). При окислении **IX** получен с незначительным выходом **VII**. Синтез **II** удалось осуществить диспропорционированием 3,9-диокси-2-кето-2,9-дигидро-9,10-дифенилантрацена (**X**) на **II** и **V** (Ср. РЖХим, 1955, 13975; 1956, 64920). **II** присоединяет Br_2, вероятно, по двойной связи 3,4; при восстановлении **II** образуется 1, 2, 3-триокси-9,10-дифенилантрацен, легко окисляющийся на воздухе **II**. К р-ру 2 *г* **V** в 400 *мл* спирта добавляют р-р 8 *г* CH_3COONa в 260 *мл* воды и 4,8 *мл* CH_3COOH, охлаждают и прибавляют р-р $C_6H_5N_2Cl$ (из 0,5 *г* $C_6H_5NH_2$); выход **VI** 53%, т. пл. 274° (из бзл.). Аналогично получен **IV**, выход 91%, т. пл. 230° (из CH_3COOH). Р-р 0,1 *г* **IV** в 10 *мл* спирта кипятят 1 час с Zn-пылью и конц. HCl, отделяют от Zn, обрабатывают 1 *мл* конц. водн. р-ра $FeCl_3$, разбавляют водой и извлекают **I** эфиром, выход 75%, т. пл. 249,5° (из эф.); монофенилгидразон, выход 85%, т. пл. 249—250° (из эф.-сп.). Небольшие кол-ва **I** образуются также при самоокислении твердого **III**. При р-ции **I** с *о*-фенилендиамином в CH_3COOH образуется 1,2-(1′-4′-дифенил-2′,3′-нафто)-4-метоксифеназин, выход 95%, т. пл. 288° (из CH_3COOH), полученный также р-цией 1,2-(1′, 4′-дифенил-2′, 3′-нафто)-4-оксифеназина (**XI**) с $(CH_3)_2SO_4$. К кипящему р-ру 0,6 *г* **VI** и 1,4 *г* CH_3COONa в 60 *мл* $(CH_3CO)_2O$ прибавляют 0,9 *г* Zn-пыли, кипятят 20 мин. и осаждают **VIII** водой, выход 89%, т. пл. 252° (из CH_3COOH). Нагревают 0,5 *г* **VIII** и 50 *мл* 0,5%-ного р-ра KOH в CH_3OH, при добавлении 2%-ного водн. р-ра CH_3COOH выпадает термически неустойчивый **IX**, выход 99%, т. пл. 287° (из эф.). Кипячением 0,1 *г* **IX** в 4 *мл* CH_3COOH получают 1,2-(2′-метил-4′,5′-оксазоло)-3-окси-9,10-дифенилантрацен (**XII**), выход 83%, т. пл. 314° (из CH_3COOH). Окисление **IX** $K_2Cr_2O_7$ в CH_3COOH (15 мин., 70°) ведет к **VII**, выход 52%, т. пл. 240—241° (из бзл.); суспензию 0,25 *г* **X** в 2 *мл* диоксана (**XIII**), содержащего 1% H_2SO_4, кипятят 7 мин., по охлаждении выпадает 0,147 *г* **V** ·2 **XIII**; разбавлением р-ра в **XIII** водой выделяют 84 *мг* **II**, т. пл. 268° (из циклогексана); 2-монофенилгидразон (**XIV**), выход 80%, т. пл. 316—317° (из хлф.-эф.); действием Br_2 в CH_3COOH на **II** получают дибромид, выход 60%, т. пл. 232°, разлагается с отщеплением Br_2. Кипятят **II** с *о*-$C_6H_4(NH_2)_2$ в CH_3COOH 10 сек. и получают **XI**, выход 74%, т. пл. 279°. Нагреванием **II** с $C_6H_5NHNH_2$ (**XV**) в CH_3COOH получен 2-фенилгидра-

ХИМ

зон 3,4-(2′,3′-индоло)-9,10-дифенилантрахинона-1,2 (**XVI**), выход 42%, т. пл. 311,5° (из ксилола-циклогексана). **XVI** получают также действием **XV** на **XIV** с выходом 47%. Приведены УФ-спектры **I**, **II**, **VII**, **XIV** и **XVI**. П. А.

78136. Исследование производных аминогидантоина и родственных соединений. III. Соединения фурана 1. Уода, Такаи, Йокои. IV. *n*-Замещенные бензальные производные. Уода, Танидзаки (Aminohydantoin 誘導體並びにその關連化合物に關する研究．第3報．フラン化合物．その1．卯尾田秀隆，高井明，構井敏子．第4報．p-位置換 benzat 化合物．卯尾田秀隆，谷崎太吉），藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1955, **75**, № 2, 117—120; № 4, 391—395 (япон.; рез. англ.)

Сообщение III. Синтезированы соединения общей ф-лы $RCH{-}NN(CH_2COOC_2H_5)CXNH_2$ (**I**) путем конденсации 0,9 *г* $H_2NN(CONH_2)CH_2COOC_2H_5$ (**II**) или $H_2NN(CSNH_2)$-$CH_2COOC_2H_5$ (**III**) с 1/200 моля фурфурола, 2-фурилакролеина или их 5-нитропроизводных; выход **I** (X-O) 75—85%; выход **I** (X-S) 80—90%. **II** получают из 7,8 *г* хлоргидрата $NH_2NHCH_2COOC_2H_5$ и 4,5 *г* KCNO, выход 0,9 *г*. При нагревании с разб. минер. к-тами **I** циклизуется с образованием $RCH{-}NNCXNHCOCH_2$ (**IV**), выход 75—85% (X—O) или 80—90% (X—S). Перечисляются для **I** R, X, т. пл. в °C, и бактериостатич. тормозящее действие (БТД) на *Staph. aureus* и *E. Coli*, для **IV** т. пл. и БТД: фурил-2, 0, 123—124, 1 : 50000, < 1 : 5000, 270 (разл.), < 1 : 20000, < <1 : 20000; 5-нитрофурил-2, 0, 178, 1 : 400000, 1 : 640000, 261 (разл.); 1 : 80000, 1 : 160000, OCH=CHCH=CCH= =CH—(**V**), 0,132, 1:5000,< 1:5000, 272 (разл.),<1:20000, <1:20000;$OC(NO_2)$=CHCH = CCH=CH—(**VI**),0,204(разл.), < 1 : 160000, 1 : 1280000, 265 (разл.), 1 : 160000, 1 : 160000; фурил-2, S, 142—143, 1 : 5000,<1 : 5000, 218, <1 : 20000,<1 : 20000; 5-нитрофурил-2, S, 183—184, 1:20000, 1 : 320000, 232 (разл.), 1 : 200000, 1 : 1600000; **V**, S, 154, 1 : 5000, <1 : 5000, 238 (разл.), <1 : 20000, <1 : 20000; **VI**, S, 169 (разл.), 1 : 40000, 1 : 640000, 257 (разл.), 1 : 200000, 1 : 1600000. **IV** получают также при действии перечисленных выше альдегидов на 1-аминогидантоин и 1-амино-2-тиогидантоин. Т. А.

Сообщение IV. С целью получения водорастворимых антитуберкулезных средств синтезированы соединения общей ф-лы n-$RC_6H_4CH{=}NN(CH_2COOC_2H_5)CXNH_2$ (**VI**) путем конденсации 1/300 моля производных бензальдегида с 0,6 *г* **II** или **III** (см. сообщение **III**); выход **I** 80—90%. При нагревании **VII** с разб. минер. к-тами образуется n-$RC_6H_4CH{=}NNCXNHCOCH_2$ (**VIII**), выход 80—95%. Далее перечисляются R, X, т. пл. **VII** и **VIII** в °C: CH_3CONH, O, 206—207, 324 (разл.); CH_3CONH, S, 182, 272 (разл.); CH_3O, 0, 131—132, 248—248,5; CH_3O, S, 137,5—138, 242—243 (разл.); $C_2H_5SO_2$, 0,168—169, 312—313 (разл.); $C_2H_5SO_2$, S, 202—203, 269—270 (разл.); HOOC, 0,226—227, 343 (разл.); HOOC, S, 257—259 (разл.), 284—285 (разл.); NO_2, O, 189—190, 299 (разл.); NO_2, S, 226—227, 262 (разл.); CH_2CON-HCONN=CH—(**IX**), 0, 256 (разл.), 350; **IX**, S, 241 (разл.), 305 (разл.), n-$SO_2C_6H_4CH{=}NN(CXNH_2)CH_2COOC_2H_5$ (**X**), 0,135, n-$SO_2C_6H_4CH{=}NNCXNHCOCH_2$ (**XI**), 285 (разл.); **X**, S, 223—224 (разл.), **XI**, 271 (разл.). **VIII** получают также из 1-аминогидантоина или 1-амино-2-тиогидантоина и альдегидов. Сообщение II см. РЖХим, 1956, 54478. Т. А.

78137. Исследование веществ полыни. Девейн (Studien über Absintkörper. D e w e i n H.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1955, **81**, № 19, 547—548 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Описан синтез 5-метокси-2-метилкумарона (**I**) по схеме: резорцин→резацетофенон (**II**)→пэонол (**III**)→этиловый эфир 2-ацетил-6-метоксифеноксиуксусной к-ты (**IV**—к-та)→**IV**→**I**. Аналогично получают многие гомологи и производные **I**. Сам **I**, его 5-этокси гомолог (т. пл. 52°) и 5-этокси-2-этилкумарон (т. пл. 67°) обладают вкусом полыни и запахом аниса; 3,5-диметокси-2-метилкумарон не имеет ни вкуса ни запаха; 5-метокси- и 5-этоксикумароны обладают ароматич. запахом (но не аниса). Р-р 110 *г* резорцина, 109 *г* $(CH_3CO)_2O$ и 150 *мл* лед. CH_3COOH при 0° насыщают BF_3 (газ) и оставляют стоять 48 час., смешивают с 500 *г* льда, отгоняют в вакууме CH_3COOH и остаток промывают холодной водой, получают **II**, выход 96%, т. пл. 145° (из воды). К р-ру 100 *г* **II** в 120 *мл* 10%-ного водн. NaOH прибавляют 83 *г* диметилсульфата, нагревают 10 мин. при 90°, подкисляют HCl (к-той), извлекают C_6H_6 и перегонкой в вакууме выделяют **III**, выход 87%, (из разб. сп.). К р-ру C_2H_5ONa (из 20 *г* Na и 400 *г* спирта) приливают (т-ра < 0°) 143 *г* **III**. К полученной Na-соли **III** приливают по каплям 136 *г* $ClCH_2COOC_2H_5$ и кипятят 12 час., прибавляют р-р 48 *г* KOH в 500 *мл* 50%-ного спирта и кипятят еще 2 часа. Спирт отгоняют, остаток подкисляют HCl (к-той) до сильно кислой р-ции, отфильтровывают осадок и вновь растворяют в небольшом кол-ве разб. водн. NaOH, насыщают CO_2 и отфильтровывают и извлекают эфиром невошедший в р-цию **III** (74 *г*), после чего подкислением HCl (к-той) выделяют 77 *г* **IV**, выход 83% (считая на прореагировавший **III**), т. пл. 132°. 41 *г* **IV**, 410 *г* $(CH_3CO)_2O$ и 123 *г* безводн. CH_3COONa кипятят 30 мин., выливают на 1,5 *л* теплой воды и перегонкой с паром выделяют **I**, выход 93%, т. пл.58,5° (из 50%-ного сп.). В. У.

78138. Синтез ангустифолионола. Берч, Эллиотт, Мукерджи, Раджагопалан, Сешадри, Варадараджан (The synthesis of angustifoliol. B i r c h A. J., E l l i o t t P a t r i c i a, M u k e r j e e S. K., R a j a g o p a l a n T. R., S e s h a d r i T. R., V a r a d a r a j a n S.), Austral. J. Chem., 1955, **8**, № 3, 409—412 (англ.)

Синтезирован 5-окси-7-метокси-2, 6, 8-триметилхромон (**I**, ангустифолионол) двумя методами. *А*. Диметилфлороацетофенон (**II**) превращают в 5,7-диацетокси-3-ацетил-2,6,8-триметилхромон (**IIIа**), который при щел. гидролизе дает 7-ацетокси-3-ацетил-5-окси-2,6,8-триметилхромон (**IIIб**). При метилировании **IIIб** с помощью CH_3J (**IV**) получают 3-ацетил-5-окси-7-метокси-2,6,8-триметилхромон (**V**), который омыляют в **I**. Строение **I** доказано ИК-спектром. При обработке **IIIа** р-ром Na_2CO_3 получен 5,7-диокси-2,6,8-триметилхромон (**VI**), который метилированием переведен в **I**. *Б*. Конденсацией 5,7-диокси-2,8-диметилхромона (**VIIа**) с гексаметилентетрамином (**VIII**) получен 6-формил-5,7-диокси-2,8-диметилхромон (**VIIб**), который восстановлением переведен в **VI**. Взаимодействием **VIIа** с **IV** и CH_3ONa получена смесь **I** и **VI**.

I $R'{=}R^2{=}H$, $R^3{=}R^4{=}R^5{=}CH_3$; **III** $R'{=}COCH_3$, $R^3{=}R^5{=}CH_3$; **а** $R^2{=}R^4{=}COCH_3$; **б** $R^2{=}H$, $R^4{=}COCH_3$; **V** $R'{=}COCH_3$, $R^2{=}H$, $R^3{=}R^4{=}R^5{=}CH_3$; **VI** $R'{=}R^2{=}R^4{=}H$, $R^3{=}R^5{=}CH_3$; **VII** $R'{=}R^2{=}R^4{=}H$, $R^5{=}CH_3$, **а** $R^3{=}H$; **б** $R^3{=}CHO$.

Нагревают р-р 1 *г* **II** и 1,2 *г* CH_3COONa в 10 *мл* $(CH_3CO)_2O$ (85 час., 150°), выливают в воду, экстрагируют эфиром и разгоняют. Фракцию с т. кип. 195—210°/0,1 *мм* обрабатывают 9 *мл* 5 н. HCl и получают **IIIа**, т. пл. 169° (из сп.). Растворяют 0,6 *г* **IIIа** в CH_3OH, содержащем 0,122 *г* Na, через 14 час. при 10° и 3 часа при 20° подкисляют, экстрагируют эфиром и получают **IIIб**, выход 60 *мг*, т. пл. 239° (из сп.). Р-р **IIIб** в ацетоне кипятят с **IV** и 0,22 *г* K_2CO_3 18 час. и получают **V**, т. пл. 125° (из сп.). Нагревают **V** с 5 н. HCl, экстрагируют эфиром и получают **I**, т. пл. 95° (дальнейшую очистку осуществить не удалось). Кипячением 0,8 *г* **IIIа** (2 часа) с 10%-ным р-ром Na_2CO_3 получают **VI**, выход 0,3 *г*, т. пл. 279°. **VI** метилируют избытком CH_2N_2 при 0° и получают **I**, т. сублимации 150—160°/0,2 *мм*, т. пл. 119° (из сп.). Нагревают 3 часа при ~ 100° р-р 1 *г*

ХИМ

VIIa в 25 *мл* лед. CH_3COOH с 4 *г* **VIII**, добавляют 20 *мл* HCl (1 : 1), кипятят 0,5 часа, разбавляют водой и по охлаждении получают **VIIб**, выход 0,7 *г*, т. пл. 189—190° (из сп.-хлф.); динитрофенилгидразон, т. пл. > 300° (из C_5H_5N). Гидрируют 8 час. р-р 0,5 *г* **VIIб** в 35 *мл* лед. CH_3COOH над 1,5 *г* 10%-ного Pd/C, р-р фильтруют, разбавляют водой и отделяют **VI**, выход 0,3 *г*, т. пл. 284—286°, (из сп.), диацетат, т. пл. 199—201° (из этилацетата). 0,1 *г* **VI** в 50 *мл* ацетона кипятят 1,5 часа с 1 *мл* **IV** и 2 *г* K_2CO_3 и получают **I**. Р-р 1 *г* **VIIa** и 1,4 *г* Na в 50 *мл* CH_3OH обрабатывают 5 *мл* **IV** при ~ 0°, кипятят 4 часа, отгоняют CH_3OH в вакууме, к остатку при ~ 0° добавляют HCl (к-ту) и получают **I**, выход 0,4 *г*, и **VI**, выход 0,15 *г*, т. пл. 284—286°. Р. Ж.

78139. Синтезы в ряду бензопиронов. Часть LIV. Метилирование ядра простых флавонолов. Джайн, Сешадри (Synthetic experiments in the benzopyrone series. Part LIV. Nuclear methylation of simple flavonols. Jain A. C., Seshadri T. R.), Proc. Indian Acad. Sci., 1954, **A 40**, № 6, 249—259 (англ.)

Исследовалась р-ция метилирования ядра у производных флавона. Показано, что метилирование имеет место в положении 6. При метилировании галангин-3-метилового эфира (**I**) получены: галангин-3,7-диметиловый эфир (**II**), галангин-3, 5, 7-триметиловый эфир (**III**) и 6-метилгалангин-3,7-диметиловый эфир (**II**), выход ~ 12%. Менее продолжительное метилирование **I** привело к образованию 6-метилгалангин-3-метилового эфира (**V**), что свидетельствует о том, что р-ция С-метилирования предшествует О-метилированию. При метилировании кемферол-3,4'-диметилового эфира получены: кемферол-3, 7, 4'-триметиловый эфир (**VI**), кемферол-3, 5, 7, 4'-тетраметиловый эфир (**VII**) и 6-метилкемферол-3, 7, 4'-триметиловый эфир (**VIII**). При избытке метилирующего агента и более продолжительном нагревании **VI** и **VIII** не образуются; полученный продукт р-ции содержит **VII** и 6-метилкемферолтетраметиловый эфир (**IX**). Из 2-окси-3-метил-ω, 4, 6-триметоксиацетофенона (**X**) конденсацией с ангидридом и Na-солью бензойной или анисовой к-ты или с бензойным или анисовым альдегидом с последующим дегидрированием, получены 8-метилгалангинтриметиловый эфир (**XI**) и 8-метилкемферолтетраметиловый эфир (**XII**). Применение С-метил-ω-метоксифлорацетофенона (**XIII**) вместо **X** дало смесь 8-метилгалангин-3-метилового эфира (**XIV**) и 8-метилкемферол-3,4'-диметилового эфира (**XV**) (главные продукты р-ции), а также **V** и 6-метилкемферол-3,4'-диметилового эфира (**XVI**) (в меньших кол-вах). Проведено деметилирование полученных продуктов действием HJ (к-ты). Так как попытки к С-метилированию 7-окси-3-метоксифлавона, *n*-оксиацетофенона и изопэонола не удались, авторы полагают обязательным для данной р-ции наличие двух OH-групп в положении 5 и 7. По аналогии с р-цией метилирования ацетоуксусного эфира предполагается, что 5,7-OH-группы должны обладать способностью к изомеризации с образованием дикетонов. При этом наблюдается прямая зависимость между способностью молекулы к изомеризации и легкостью метилирования ядра. Смесь 3 *г* **X**, 18 *г* $(C_6H_5CO)_2O$ и 3,5 *г* C_6H_5COONa нагревают при 180—184° (4 часа, вакуум), кипятят со спирт. KOH (7%, 150 *мл*, 30 мин.). Получен **XI**, т. пл. 159—160° (из разб. сп.). 1 *г* **XI** кипятят 2 часа с 5 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 15 *мл* HJ (к-ты). Получен 8-метилгалангин (**XIX**), выход 0,5 *г*, т. пл. 262—263°; ацетат, т. пл. 183—184°. При кипячении 60 час. **XIX** с избытком $(CH_3)_2SO_4$ и K_2CO_3 в ацетоне выделен **XI**.

CH₃; RO; C_6H_4R'-n; OCH_3; OR; O

XI R=CH_3, R'=H
XII R=CH_3, R'=OCH_3
XIV R=R'=H
XV R=H, R'=OCH_3

Смесь 5 *г* **XIII**, 3,0 *г* $(C_6H_5CO)_2O$ и 6 *г* C_6H_5COONa нагревают при 180—184° (вакуум,), продукт гидролизуют 8%-ным спирт. KOH, разбавляют водой и насыщают CO_2. Выделено два продукта: **V**, выход 1 *г*, т. пл. 274—275°; ацетат, т. пл. 167—168°, а также **XIV**, выход 3,0 *г*, т. пл. 235—237°; ацетат, т. пл. 185—187°. Метилируют **V** избытком $(CH_3)_2SO_4$ с применением K_2CO_3 и ацетона. Получен 6-метилгалангинтриметиловый эфир, т. пл. 160—161°. Р-р **V** (0,2 *г*) в ацетоне кипятят 12 час. с 0,07 *мл* $(CH_3)_2SO_4$ и 0,5 *г* K_2CO_3. Получен **IV**, т. пл. 165—166°; ацетат, т. пл. 183—184°. Деметилированием **V** получен 6-метилгалангин, т. пл. 228—230°; ацетат, т. пл. 165—166°. **XIV** при деметилировании дал **XIX**. При метилировании **XIX** и **XIV** получен 8-метилгалангин-3,7-диметиловый эфир, т. пл. 157—158°; ацетат, т. пл. 195—197°. Из **XIV** также получен **XI**. К р-ру CH_3ONa (из 7,5 *г* Na) в 200 *мл* абс. CH_3OH добавляют 5 *г* 5,7-диоксифлавонола и р-р кипятят 3 часа с 20 *мл* CH_3J. Получено 0,4 *г* **V**, 100 *мг* **IV**, 3,5 *г* **II** с т. пл. 142—144°, 0,2 *г* **III** с т. пл. 195—196°. 5 *г* **I** в 75 *мл* CH_3OH и 40 *мл* CH_3J кипятят 2 дня с р-ром 8 *г* KOH в 40 *мл* CH_3OH, добавляют еще 2 *мл* CH_3OH. Получены **III**, **IV** и **II**. Смесь 1,2 *г* **X** и 0,68 *г* анисового альдегида растворяют в 40 *мл* 8%-ного спирт. KOH, оставляют на 48 час. Получен 2-окси-3-метил-α, 4, 6, 4'-тетраметилхалкон (**XX**), выход 0,8 *г*, т. пл. 134—135°. Смесь 0,5 *г* **XX** и 0,5 *г* SeO_2 обрабатывают 5 *мл* $C_5H_{11}OH$ и кипятят 15 час. при 140°. Получено 0,3 *г* **XII**, т. пл. 191—192°. Из 2 *г* **X**, 15 *г* анисового ангидрида и 2,5 *г* Na-соли анисовой к-ты получено 1,5 *г* **XII**. Кипятят 0,5 *г* **XII** с 8 *мл* HJ (к-ты) и 5 *мл* $(CH_3CO)_2O$ 3 часа. Получен 8-метилкемферол, т. пл. 284—286°; ацетат, т. пл. 216—217°. Из 6 *г* **XIII**, 36 *г* анисового ангидрида и 6 *г* Na-соли анисовой к-ты получен **XVI**, выход 0,85 *г*, т. пл. 276—277°; ацетат, т. пл. 191—192°, и **XV**, выход 2,5 *г*, т. пл. 228—229°, ацетат, т. пл. 174—175°. 0,1 *г* **XVI** кипятят 80 час. с 0,8 *мл* $(CH_3)_2SO_4$ и 5 *г* K_2CO_3. Получен **IX**, т. пл. 163—164°. 0,24 *г* **XVI** в 100 *мл* ацетона кипятят 10 час. с 0,08 *мл* $(CH_3)_2SO_4$ и 0,5 *г* K_2CO_3. Получен **VIII**, т. пл. 182—183°; ацетат, т. пл. 199—200°. 0,25 *г* **XVI** кипятят 2 часа с 10 *мл* HJ (к-ты) и 5 *мл* $(CH_3CO)_2O$. Получен 6-метилкемферол, т. пл. 290—291°; ацетат, т. пл. 179—180°. При деметилировании **XV** получен **XXI**. Из **XV** метилированием получен **XII**, а также 8-метилкемферол-3, 7, 4'-триметиловый эфир, т. пл. 165—166°; ацетат, т. пл. 153—154°. Р-р 18 *г* KOH в 70 *мл* CH_3OH добавляют по 2 *мл* в течение 12 час. к кипящему метанольному р-ру 10 *г* кемферол-3,4'-диметилового эфира и 55 *мл* CH_3J. Кипятят еще 12 час. Получено 3 *г* **VII**, т. пл. 165—166°, 1 *г* **VIII**, т. пл. 182—183°, и 4,2 *г* **VI**, т. пл. 154—155°. Из 10 *г* 4-бензоилрезацетофенона при кипячении с 30 *мл* CH_3J в ацетоне с 50 *г* K_2CO_3 получено 5,5 *г* резацетофенон-2-метилового эфира, т. пл. 139—140°. Часть LIII см. РЖХим, 1956, 6797. Р. С.

78140. Синтезы в ряду бензопиронов. Часть LV. Синтез 7,7'-диоксихромено-(3', 4', 2, 3)-хромона. Сехгал, Сешадри (Synthetic experiments in the benzopyrone series. Part LV. Asynthesis of 7,7'-dihydroxy chromeno-(3' : 4' : 2 : 3)-chromone. Sehgal J. M., Seshadri T. R.), Proc. Indian Acad. Sci., 1955, **A42**, № 1, 36—40 (англ.)

Продолжены исследования в области получения хроменохромонов. Синтезирован 7,7'-диоксихромено-(3', 4', 2, 3)-хромон (**I**), для чего 2,4-диоксифенил-2', 4'-диметоксибензилкетон (**II**) (получен гидролизом кетимина, образующегося при р-ции 2,4-диметоксифенилацетонитрила (**III**) с резорцином (**IV**) нагреванием с $(CH_3CO)_2O$ и CH_3COONa превращен в 7-ацетокси-2', 4'-диметокси-2-метилизофлавон (**V**), гидролизованный кипячением с HCl в 7-оксипроизводное (**VI**). Нагреванием **V** с HJ в $(CH_3CO)_2O$ или с $AlCl_3$ в C_6H_6 получен 7, 2', 4'-триокси-2-метилизофлавон (**VII**), ацетилированный в 7,2', 4'-триацетильное производное (**VIII**), т. пл. 178—180° (из сп. и CCl_4); **VIII** бромирован N-бромсукцинимидом (**IX**) в 7,2', 4'-триацетокси-2-бромметилизофлавон (**X**), гидролизован-

ный нагреванием с HBr в спирт. р-ре в 7, 2', 4'-триокси-2-оксиметилизофлавон, который циклизован нагреванием с K_2CO_3 в **I**. К р-ру 5 *г* **III**, т. кип. 167—170°/5 *мм*, т. пл. 75—76°, и 5 *г* **IV** в 150 *мл* эфира добавляют 2 *г* плавленого $ZnCl_2$, смесь насыщают HCl (10 час., 0°), оставляют на 24 часа при 0°, нагревают 6 час. при 100° с 100 *мл* воды и отделяют **II**, выход 4,5 *г*, т. пл. 158—159° (из водн. сп.). Смесь 3 *г* **II**, 25 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 6 *г* CH_3COONa нагревают 18 час. при 170—175°, выливают на 500 *г* льда, размешивают 2 часа, нейтрализуют р-ром $NaHCO_3$, оставляют на 12 час. при охлаждении и получают **V**, выход 2,5 *г*, т. пл. 190—191° (из бзл.-петр. эф.). 0,2 *г* **V** в 10 *мл* спирта гидролизуют 10 *мл* конц. HCl, приливают 50 *мл* воды, оставляют в холодильнике на 4 часа и отделяют **VI**, выход 0,16 *г*, т. пл. 261—262° (из этилацетата-петр. эф.). Метилированием **VI** $(CH_3)_2SO_4$ в ацетоне получают триметиловый эфир, т. пл. 192—194° (из этилацетата-петр. эф.). К р-ру 2,5 *г* **V** в 100 *мл* C_6H_6 добавляют 7 *г* $AlCl_3$, смесь кипятят 2 часа, отгоняют р-ритель, добавляют смесь 100 *г* льда с 25 *мл* HCl, кипятят 2 мин., продукт растворяют в 200 *мл* 2%-ного р-ра NaOH, р-р подкисляют HCl и отделяют **VII**, выход 1,1 *г*, т. пл. 254—255° (разл.; из этилацетата-ацетона); смесь 2,5 *г* **V**, 5 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 5 *мл* HJ (*d* 1,7) нагревают 2 часа при 140—142°, приливают 100 *мл* воды, оставляют на 2 часа в холодильнике, в р-р пропускают SO_2 и получают **VII**, выход 0,1 *г*. Смесь 0,62 *г* **VIII**, 1 моль **IX** и 0,03 *г* перекиси бензоила в 100 *мл* CCl_4 кипятят 20 час., отгоняют р-ритель и из остатка получают **X**, выход 0,45 *г*, т. пл. 201—203° (из сп.). 0,4 *г* **I** в 20 *мл* спирта и 20 *мл* 40%-ной HBr кипятят 2 часа, приливают 100 *мл* воды, оставляют на 12 час. в холодильнике, продукт растворяют в 50 *мл* ацетона, кипятят 12 час. с 5 *г* K_2CO_3, отгоняют р-ритель, остаток растворяют в 150 *мл* ледяной воды, р-р подкисляют и получают **I**, выход 0,8 *г*, т. пл. 280—282° (из сп.). Д. В.

78141. Синтезы в ряду бензопиронов. Часть LVI. Новый синтез 7-оксихромено-(3', 4', 2, 3)-хромона. Мехта, Сешадри (Synthetic experiments in the benzopyrone series. Part LVI. A new synthesis of 7-hydroxy-chromeno-(3', 4' : 2,3)-chromone. Mehta A. C., Seshadri T. R.), Proc. Indian Acad. Sci., 1955, **A42**, № 4, 192—194 (англ.)

Предложен новый, улучшенный метод синтеза 7-оксихромено-(3', 4', 2, 3)-хромона (**I**). 2,4-диокси-2-метоксифенилбензилкетон (**II**) конденсируют с этоксиацетилхлоридом (**III**) и выделяют 2-этоксиметил-7-окси-2-метоксифлавон (**IV**); действием на **IV** HBr-CH_3COOH его превращают в 2-бромметил-7,2-диоксиизофлавон (**V**), дегидробромированием которого получают **I**. В качестве модели в этом синтезе был использован ω-фенилрезорцин (**VI**), конденсация которого с **III** приводит к 2-этоксиметил-7-оксиизофлавону (**VII**), превращаемому затем в 2-бромметил-7-оксиизофлавон (**VIII**). 5 *г* **VI** в C_5H_5N обрабатывают при 0° 10 *мл* **III**. Через 24 часа обрабатывают, как описано ранее (РЖХим, 1955, 42995), и выделяют некристаллизующийся дикетон, который кипятят 2 часа с 10%-ным р-ром Na_2CO_3. Фильтрат подкисляют разб. HCl, экстрагируют эфиром и получают **VII**, выход 3 *г*, т. пл. 146—147° (из эф.-петр. эф.). 1 *г* **VII** в 10 *мл* лед. CH_3COOH обрабатывают 10 *мл* смеси HBr (к-та): лед. CH_3COOH (1 : 1), оставляют при ~ 20° на 12 час., добавляют еще 10 *мл* смеси, кипятят 45 мин, добавляют ледяную воду и отделяют **VIII**, выход 0,8 *г*, т. пл. 246—247° (из этилацетата-петр. эф.). Аналогично из 5 *г* **II** получают **IV**, выход 3,2 *г*, т. пл. 168—170° (из эф.-петр. эф.). Из 1 *г* **IV** получают **V**, выход 0,8 *г*, т. пл. 213—214° (разл.; из этилацетата-петр. эф.). 0,3 *г* **V** в 100 *мл* ацетона и 3 *г* K_2CO_3 кипятят 4 часа, добавляют еще 3 *г* K_2CO_3, кипятят (6 час.), отгоняют ацетон, остаток растворяют в воде, подкисляют разб. HCl и отделяют **I**, выход 0,2 *г*, т. пл. 240—242° (разл.; из сп.). И. Л.

78142. Синтезы в ряду бензопиронов. Часть LVII. Синтез 5, 6, 7, 8, 4'-пентаметоксифлаванона и флавона. Строение понканетина. Сехгал, Сешадри, Вадехра (Synthetic experiments in the benzopyrone series. Part LVII. Synthesis of 5, 6, 7, 8, 4'-pentamethoxy flavanone and flavone. The constitution of ponkanetin. Sehgal J. M., Seshadri T. R., Vadehra K. L.), Proc. Indian Acad. Sci., 1955, **A42**, № 5, 252—254 (англ.)

Выделенному из *Citrus poonensis* флаванону, понканетину (т. пл. 152°) было приписано строение 5, 6, 7, 8, 4'-пентаметоксифлаванона (**I**) (Schikawa, Yamashita, J. Chem. Soc. Japan, 1941, **62**, 1006). Однако синтезированный **I** имеет т. пл. 108—109°. Синтез **I** осуществлен конденсацией пентаметоксибензола (**II**) и хлорангидрида *п*-метоксикоричной к-ты (**III**) в присутствии $AlCl_3$ в эфире и циклизацией полученного 2-окси-3, 4, 5, 6, 4'-пентаметоксихалкона (**IV**) (в $C_6H_5NO_2$ выход **IV** уменьшается). Циклизацией **IV** при помощи SeO_2 получен 5, 6, 7, 8, 4'-пентаметоксифлавон (**V**). 5 *г* **II** добавляют к охлажд. р-ру 10 *г* $AlCl_3$ в 100 *мл* эфира, приливают эфирный р-р 5,5 *г* **III**, через ~ 16 час. отгоняют р-ритель, добавляют к остатку 25 *мл* HCl и 200 *мл* воды, нагревают 5 мин. экстрагируют эфиром, эфирный слой промывают разб. HCl и 10%-ным р-ром NaOH, подкислением шел. экстракта выделяют **IV**, выход 2,7 *г*, т. пл. 91—92° (из петр. эф.); метиловый эфир **IV**, т. пл. 105—106° (из петр. эф.). 2 *г* **IV** в 100 *мл* спирта и 2,2 *мл* конц. H_2SO_4 кипятят 30 час., разбавляют водой, отгоняют спирт, извлекают эфиром и получают **I**, выход 1,2 *г*. 2 *г* **IV** и 1 *г* SeO_2 кипятят 40 час. в 25 *мл* $C_5H_{11}OH$, фильтруют, отгоняют с паром р-ритель и получают **V**, выход 0,8 *г*, т. пл. 150—151° (из этилацетата-петр. эф.). И. Л.

78143. Синтезы в ряду бензопиронов. Часть LVIII. Синтез 5,7-диметокси-6-оксиизофлавона и мунингина. Дхар, Сешадри (Synthetic experiments in the benzopyrone series. Part LVIII. Syntheses of 5 : 7-dimethoxy-6-hydroxy isoflavone and muningin. Dhar M. L., Seshadri T. R.), Proc. Indian Acad. Sci., 1956, **A43**, № 2, 79—83 (англ.)

Метилированием 5, 6, 7-триоксиизофлавона (**I**) в присутствии $NaHCO_3$ получен 7-метокси-5,6-диоксиизофлавон (**II**). Ацетилирование **II** приводит к образованию 7-метокси-6-ацетокси-5-оксиизофлавона (**III**). При метилировании **III** получен 5,7-диметокси-6-ацетоксиизофлавон (**IV**), который при омылении дает 5,7-диметокси-6-оксиизофлавон (**V**). Аналогично из 5, 6, 7, 4'-тетраоксиизофлавона (**VI**) получены 7-метокси-5, 6, 4'-триоксиизофлавон (**VII**), 7-метокси-6,4'-диацетокси-5-оксиизофлавон (**VIII**) и 5,7-диметокси-6,4'-диоксиизофлавон (**IX**), идентичный природному мунингину. К р-ру 2 *г* **I** в 100 *мл* ацетона добавляют 1 моль $(CH_3)_2SO_4$ (**X**) и 5 *г* $NaHCO_3$, кипятят 24 часа, отгоняют ацетон, остаток обрабатывают разб. HCl и получают **II**, выход 0,7 *г*, т. пл. 222—224° (из сп.). Размешивают 7 мин. р-р 1 *г* **II** в 8 *мл* C_5H_5N и 1,5 моля $(CH_3CO)_2O$ (**XI**), охлаждают до ~ 0°, разбавляют водой и получают **III**, выход 0,8 *г*, т. пл. 184—185° (из $CH_3COOC_2H_5$). Кипятят 40 час. р-р 0,5 *г* **III** в ацетоне с 0,4 *мл* **X** и 2 *г* K_2CO_3 и получают **IV**, выход 0,3 *г*, т. пл. 205—207° (из сп.). К 0,2 *г* **IV** при ~ 0° 5 мин. прибавляют по каплям 2 *мл* H_2SO_4, выливают в воду и получают **V**, т. пл. 184—186° (из водн. сп.). Аналогично из 2 *г* **VI**, 1 моля **X** и 5 *г* $NaHCO_3$ получают **VII**, выход 0,6 *г*, т. пл. 263—265° (разл., из CH_3COOH); из 0,5 *г* **VII**, 2,5 моля **XI** и 5 *мл* C_5H_5N получен **VIII**, выход 0,4 *г*, т. пл. 206—208° (из $CH_3COOC_2H_5$); из 0,5 *г* **VIII**, 0,5 *мл* **X** и 4 *г* K_2CO_3 — 5,7-диметокси-4'-диацетоксиизофлавон (**XII**), т. пл. 230—232° (из сп.). Омыляют 0,2 *г* **XII** на холоду с помощью H_2SO_4 и получают **IX**, т. пл. 285° (разл., из диоксана). Р. Ж.

78144. Вещества спазмолитического действия. XX. 1,3-диоксаланы и 1,3-диоксаны с основными заместителями. Блик, Той (Antispasmodics. XX. Basic 1,3-dioxalanes and 1,3-dioxanes. Blicke F. F., Toy G. R.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 1, 31—32 (англ.)

Синтезированы 4-замещенные 2,2-дифенил-1,3-диоксаланы (I), 5-замещенные 2,2-дифенил-5-метил-1,3-диоксаны (II) и 2-замещенные 4,5-дифенил-1,3-диоксаланы (III); заместители: (1-гексаметиленимино)-метил ($CH_2NC_6H_{12}$), (4-метил-1-гексаметилимино)-метил ($CH_2NC_7H_{14}$) и пиперидинометил ($CH_2NC_5H_{10}$). Введение заместителей производится взаимодействием 4-бромметил-**I**, 5-иодметил-**II** и 2-бромметил-**III** с соответствующими иминами. 2-Бромметил-**III** получают нагреванием смеси 21,4 *г* гидробензоина и 19,7 *г* бромацеталя при 135—250° 2 часа с отгонкой спирта, выход 91%, т. пл. 89—90° (из *изо*-C_3H_7OH). 0,078 моля 4-бромметил-**I** в 100 *мл* толуола и 0,4 моля гексаметиленимина нагревают под давлением (~100°, 5 дней), промывают р-ром NaOH (10 *г* в 50 *мл* воды) и выделяют 2,2-дифенил-4-(1-гексаметилениминометил)-1,3-диоксалан, выход 91%, т. кип. 175—177°/0,01 *мм*, хлоргидрат, т. пл. 183—184°, бромметилат, т. пл. 203—205°; хлоргидрат и бромметилат получают добавлением к эфир. р-ру основания рассчитанного кол-ва эфир. р-ра HCl или избытка CH_3Br. Аналогично получены следующие соединения (приводятся заместитель, т. кип. основания в °C/*мм*) типа **I**: $CH_2NC_7H_{14}$, 183—185/0,01, хлоргидрат (**IV**), т. пл. 173—175° (из метилэтилкетона); типа **III**: $CH_2NC_5H_{10}$, хлоргидрат (**V**) т. пл. 201—202° (из ацетона); $CH_2NC_6H_{12}$, 178—180/0,05, хлоргидрат, т. пл. 163—165° (разл., из *изо*-C_3H_7OH), бромметилат, т. пл. 223—225° (разл., из сп.); $CH_2NC_7H_{14}$, 173—175/0,05, хлоргидрат, т. пл. 157—159° (из *изо*-C_3H_7OH), бромметилат, т. пл. 226—228° (разл., из сп.). Таким же путем из 5-иодметил-**II** в C_6H_6 получены соединения типа **II**: с $CH_2NC_6H_{12}$, выход 40,3%, т. пл. 68—70° (из абс. сп.), хлоргидрат (**VI**), т. пл. 215—217° (из *изо*-C_3H_7OH), и с $CH_2NC_7H_{14}$, выход 83,3%, т. пл. 66—68° (из CH_3OH), хлоргидрат (**VII**), т. пл. 214—215° (из *изо*-C_3H_7OH). При испытании соединений (см. сообщение XIX, РЖХим, 1956, 50739) против спазм, вызванных ацетилхолином и $BaCl_2$, показано, что в последнем случае значительной спазмолитич. активностью обладают **IV** (1 : 1 000 000) **V** (1 : 500 000), **VI** и **VII** (1 : 310 000), папаверин (1 : 100 000). Т. Г.

78145. Вещества спазмолитического действия XXI. 1,3-диоксаланы с основными свойствами. Блик, Милсон (Antispasmodics. XXI. Basic 1,3-dioxolanes. Blicke F. F., Millson H. E., Jr), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 1, 32—35 (англ.)

Синтезированы 2-замещ. 4,5-дифенил-1,3-диоксаланы (**I**) взаимодействием 2-бромметил-(**II**) или 2-(β-хлорэтил)-4,5-дифенил-1,3-диоксалана (**III**) с различными аминами. **II** синтезирован из гидробензоина (**IV**) и бромацеталя (см. сообщение **XX**, пред. реф.); **III** получен нагреванием смеси 20 *г* **IV** и 15,5 *г* β-хлорпропионового альдегида при 120°; во время р-ции отгоняется спирт (~11 *мл*); горячий остаток растворяют в 50 *мл* изо-C_3H_7OH; выход **III** 44%, т. пл. 85—87° (из сп.). Общий метод получения **I**: к 0,031 моля **II** или 0,035 моля **III** в 50 *мл* толуола прибавляют 2—5 мол. избытка соответствующего амина, 24 *г* NaJ и 5 *г* Na_2CO_3; смесь нагревают под давлением (7 дней, ~ 100°), обрабатывают 5%-ным р-ром NaOH и из органич. слоя выделяют основание, которое в эфире переводят в хлоргидрат (или в бутаноне-2 при 0° в бромметилат) и кристаллизуют из абс. спирта или смеси спирта и эфира. Получены следующие **I** (перечисляются *n*, X, выход в *г*, т. кип. в °C/*мм*, т. пл. хлоргидрата и т. пл. бромметилата в °C): 1, NHC_2H_5, 84,141/0,3, 210—211, —; 1, $NHCH(CH_3)_2$, 100, 144—153/0,3, 218—219 (разл.), —; 1, $NHCH_2CH{=}CH_2$, 86, 165—169/0,8, 170—171, —; 1, $N(CH_3)_2$, 99, 137—140/0,5, 211—213, (разл.), 213—214; 1, $N(C_2H_5)_2$, 84, 157—163/0,5, 95 и вторая 130—133 (из этилацетата), 164—165; 1, $N(C_3H_7)_2$, 78, 167—169/0,5, 179—180 —, 1, $N{<}(CH_2)_4$, 99 167—170/0,4, 181—183, 159—160; 1, морфолино, 88, 176—180/0,3, 214—216 (разл.)—; 1, пиперазино, 59, 202—208/1,0, 213—215 (разл.), —; 1, $N{<}(CH_2)_7$ 79, 165—170/0,6, 183—184, 215—217; 1, $N{<}(CH_2)_8$, 84, 175—185/0,5, 164—166, 219—221; 1, $NH(CH_2)_2N(CH_3)_2$ (**V**), 80, 181—185/0,3, дихлоргидрат, т. пл. 208—209 (разл.), —; 1, $NH(CH_2)_2N(C_2H_5)_2$, 94, 188—193/0,4, дихлоргидрат, т. пл. 206—207, (разл.), дибромметилат, 183—185; 2, NHC_2H_5, 96, 167—169/0,2, 187—189, —; 2, $N(CH_3)_2$, 81, 154—155/0,3, 171—173, 181—183; 2, $N(C_2H_5)_2$, 95, 179—183/0,7, 170—172, —; 2,$N{<}(CH_2)_4$, 90, 188—193/0,5, 195—198, 186—188; 2, $N{<}(CH_2)_6$, 85, 196—198/0,3, 202—204 (разл.), 184—186; 2,4-метил-1-гексаметилленимино,—, 208—212/0,7, 189—190, 208—210. Р-р 10 *г* **II** в 100 *мл* абс. спирта насыщают NH_3 при 0°, смесь нагревают под давлением при 100° 8 дней и получают 2-аминометил-4,5-дифенил-1,3-диоксалон, выход 64%, т. кип. 145—146°/0,2 *мм*; хлоргидрат, т. пл. 216° (разл., из сп.-толуола). Смесь 10 *г* **II**, 23,3 *г* NaJ и 4,3 *г* Na_2CO_3 в 100 *мл* абс. спирта, насыщ. при 0° CH_3NH_2, нагревают под давлением 7 дней при 100° и получают 2-метиламинометил-4,5-дифенил-1,3-диоксалан (**VI**), выход 95%, т. кип. 145°/0,4 *мм*; хлоргидрат, т. пл. 244—245° (разл., из абс. сп.). Смесь 3 *г* **V** и 5 *мл* CH_3Br в 30 *мл* эфира оставляют на 2 дня; осадок, т. пл. 187—189° (из сп.-эф.), растворяют в спирте при 0°, прибавляют 5 *г* безводн. Na_2CO_3 и 5 *мл* CH_3Br; смесь выдерживают 1 день при 0° и выделяют дибромметилат 2-(N-метил-N-β-диметиламиноэтиламинометил)-4,5-дифенил-1,3-диоксалана, выход 33%, т. пл. 208—210° (разл.). К кипящему р-ру 22 *г* **VI** в 200 *мл* изо-C_3H_7OH прибавляют (по каплям) р-р 4 *г* этиленбромида в 100 *мл* *изо*-C_3H_7OH; смесь кипятят 10 час, отгоняют р-ритель, остаток обрабатывают 50 *мл* 5%-ного р-ра NaOH, извлекают эфиром, отгоняют в вакууме при 0,01 *мм*; к остатку прибавляют вычисленное кол-во эфир. р-ра HCl, получают 5 *г* дихлоргидрата N, N'-диметил-N, N'-*бис*-[2-(4,5-дифенил-1,3-диоксаланил)-метил]-этилендиамина, т. пл. 240—241° (разл.). Смесь 15 *г* **III**, 24 *г* NaJ и 5 *г* Na_2CO_3 в 100 *мл* спирта, насыщ. при 0° NH_3, нагревают 4 дня при 100°; выход 2-β-аминоэтил-4,5-дифенил-1,3-диоксалана 45%, т. кип. 160—162/0,2 *мм*; хлоргидрат, т. пл. 190—192°. Спиродиоксаланы (**VII**) получают обработкой хлоргидрата 1-алкил-4-пиперидона спиртом и **IV**. Р-р 26 *г* хлоргидрата 1-метил-4-пиперидона в 150 *мл* абс. спирта кипятят 4 часа, прибавляя по каплям 500 *мл* абс. спирта и одновременно с такой же скоростью отгоняя спирт; затем прибавляют по каплям 200 *мл* ксилола; когда весь спирт отгоняют, снова по каплям прибавляют 38 *г* **IV** и при кипячении еще 500 *мл* ксилола, одновременно отгоняя его. Эта операция длится 5 час. Добавляют 100 *мл* 10%-ного р-ра NaOH и нагревают до растворения красного осадка, из ксилольного слоя получают неочищ. 2,3-дифенил-8-метил-1,4-диокси-8-азаспиро-4,5-декан (**VII**, $R^2{=}CH_3$, $R^3{=}H$), выход 78%, т. кип. 168—178°/0,2 *мм*, который очищают через хлоргидрат (т. пл. 227—229°), т. кип. 175—178°/0,6 *мм*, т. пл. 72—75°; бромметилат (т. пл. 285—287° разл.), бромаллилат (т. пл. 200—202°) и бромбутилат (т. пл. 207—210°) получают прибавлением избытка бромалкила к р-ру основания в метилэтилкетоне при 0° и выдержкой смеси в течение 7 дней. Аналогично получены **VII** ($R^2{=}C_2H_5$, $R^3{=}H$), выход 89%, т. кип. 180—184°/0,7 *мм*, т. пл. 60—63°; хлоргидрат, т. пл. 107—110° и вторая 197—199°; бромметилат, т. пл. 264—268°; бромэтилат, т. пл. 143—245° (разл.); бромаллилат, т. пл. 206—207° (разл.), и **VII** ($R^3{=}C_6H_5$; $R^2{=}CH_3$) (кипячение в ксилоле 21 час.), выход 39%, т. кип. 228—232°/0,5 *мм*, т. пл. 149—150°; хлоргидрат, т. пл. 274—276° (разл.); бромметилат, т. пл. 280—282° (из абс. сп.). 2-Диметиламинометил-1,3-диоксаспиро-(4,5)-декан (**VIII**, X=$N(CH_3)_2$) синтезирован нагреванием (~100°, 6 дней, под давлением) смеси 10 *г* **VIII** (X=Br (получен взаимодействием 27 *г* 1-оксиме-

C_6H_5, C_6H_5 — I, VII; VIII

I R=H, $R'{=}(CH_2)_n$ *X*;

VII $RR'{=}{-}CH_2CH_2N(R^2)CH_2CH(R^3){-}$

тилциклогексанола и 41 *г* бромацеталя при 130° с отгонкой спирта; выход 82%, т. кип. 128—130°/14 *мм*), 15 *г* диметиламина, 24 *г* NaJ и 5 *г* Na_2CO_3 в 50 *мл* толуола; выход 85%, т. кип. 69—71°/0,2 *мм*; хлоргидрат, т. пл. 150—152° (из сп.-эф.); бромметилат, т. пл. 173—175° (из сп.-эф.). Аналогично получены **VIII** (X-$N(C_2H_5)_2$), выход 97%, т. кип. 68—71°/0,2 *мм*; хлоргидрат, т. пл. 101—102° (из эф.-толуола) и **VIII** (X-$NHCH_2CH_2N(CH_3)_2$), выход 73%, т. кип. 104—106°/0,4 *мм*; дихлоргидрат, т. пл. 152—153 (из сп.-эф.). Биологич. испытание **I** при спазмах, вызванных ацетилхолином и $BaCl_2$, показало, что некоторые в-ва обладают значительной спазмолитич. активностью. Т. Г.

78146. Гетероциклические соединения. 36. Реакция Манниха с гетероциклическими кетонами (γ-пиперидонами, тетрагидро-γ-пиронами и тетрагидро-γ-тиопиронами). Назаров И. Н., Головин Е. Т., Ж. общ. химии, 1956, 26, № 2, 483—491

Аминометилированием по Манниху *транс*-2,5-диметил-(**I**) или 2,2-диметил-(**II**) тетрагидро-γ-тиопиронов, или 2,2-диметилтетрагидро-γ-пирона (**III**) в CH_3OH получены соответственно 2,5-диметил-3-диметиламинометил-(**IV**) и 2,2-диметил-5-диметиламинометил-(**V**)-тетрагидро-γ-тиопироны и 2,2-диметил-5-диметиламинометилтетрагидро-γ-пирон (**VI**). При аминометилировании 1,2,5-триметил-γ-пиперидона (**VII**) получены 1,2,5-триметил-3-(диметиламинометил)-γ-пиперидон (**VIII**) и, в меньшем кол-ве (1,2,5-триметил-3-диметиламинометил-4-кетопиперидил-5)-метан (**IX**), выход которого повышался до 31% при недостаточном охлаждении реакционной смеси; в одном опыте выделено в-во, т. пл. 237—238,5° (из ацетона), неустановленного строения; при избытке формальдегида главным продуктом р-ции является 1,2,5-триметил-3-диметиламинометил-5-метилол-γ-пиперидон (**X**). Хлоргидрат (ХГ) **V** окислен в лед. CH_3COOH 28%-ной H_2O_2 (7 дней, 20°) в соответствующий сульфоксид, т. пл. 162° (из ацетона-сп.). При аминометилировании **II** без р-рителя помимо **V** образуется в-во неустановленного строения, т. пл. 154,5—155°. Смесь 6 *г* $NH(CH_3)_2 \cdot HCl$, 7 *г* **I**, 7 *г* 30%-ного формалина (**XI**) и 5 *мл* CH_3OH нагревают 6 час. при 100°, подкисляют HCl, извлекают эфиром **I**, р-р насыщают твердым NaOH и извлекают эфиром **IV**, выход 61,5%, т. кип 96—97°/2,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,5034, ХГ, т. пл. 164,5° (из ацетона); пикрат, т. пл. 137—137,5° (из сп.). Аналогично из 6 *г* $NH(CH_3)_2 \cdot HCl$, 7 *г* **II**, 7 *г* **XI** и 5 *мл* CH_3OH (нагревание 1 час при 70—80°) получают **V**, выход 65%, т. кип. 99—101°/4 *мм*, $n^{20}D$ 1,5027; ХГ, т. пл. 148° (из ацетона); пикрат, т. пл. 114—114,5° (из сп.); при 20° р-ция не проходит; при 5 час. нагревании реакционной смеси при 100° образуются **V**, выход 42.5%, и ди-(2,2-диметил-4-кетотетрагидро-1-тиопиранил-5)-диметиловый эфир, т. пл. 117° (из сп.). Из 10 *г* $NH(CH_3)_2 \cdot HCl$, 12,8 *г* **III**, 15 *г* **XI** и 5 *мл* CH_3OH (нагревание 5 час. при 100°) получают **VI**, выход 60,5%, т. кип. 83—85°/3,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4630 d_4^{20} 0,9768; ХГ, т. пл. 144° (из ацетона); пикрат, т. пл. 127,5—128° (из сп.). К 14 *г* **VII** приливают по каплям при охлаждении льдом 9 *г* $NH(CH_3)_2 \cdot HCl$ в 10 *г* **XI**, размешивают 5 час. при 20° и получают **VIII**, выход 46,5%, т. кип. 84—85°/4 *мм*, $n^{20}D$ 1,4758, d_4^{20} 0,9552; дихлоргидрат, т. пл. 151° (из сп.); пикрат, т. пл. 95—96° (из сп.), и **XI**, выход 16%, т. кип. 170—171/3 *мм*, $n^{20}D$ 1,5005; дипикрат, т. пл. 127—128° (из сп.). К 9 *г* $NH(CH_3)_2 \cdot HCl$ и 30 *г* **XI** приливают по каплям 14 *г* **VII**, перемешивают 5 час. и выделяют **VIII**, выход 1,6 *г*; **IX**, выход 2,3 *г*, и **X**, выход 21%, т. кип. 94—98°/3,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4845, d_4^{20} 1,0127; пикрат, т. пл. 112—113° (из ацетона-сп.). Сообщение 35 см. РЖХим, 1956, 71708. Д. В.

78147. Гетероциклические соединения. 37. Синтез гетероциклических аминоспиртов и их сложных эфиров. Назаров И. Н., Головин Е. Т., Ж. общ. химии, 1956, 26, № 3, 832—838

Для изучения фармакологич. активности конденсацией 1, 2, 5-триметил-3-(диметиламинометил)-пиперидона-4 (**I**) и 2,2-диметил-5-(диметиламинометил)-фенилтетрагидротиопиранона-4 (**II**) с C_6H_5Li синтезированы 1, 2, 5-триметил-3-(диметиламинометил)-4-фенилпиперидол-4 (**III**) и 2,2-диметил-5-(диметиламинометил)-4-фенилтетрагидротиопиранол-4 (**IV**) соответственно. Из 2,2-диметил-5-(диметиламинометил)-тетрагидропиранона-4 (**V**) и C_6H_5MgBr получен 2,2-диметил-5-(диметиламинометил)-4-фенилтетрагидропиранол-4 (**VI**). При действии на **III**, **IV** и **VI**, или на их Mg-алкоголяты пропионил-и бензоилхлорида получены пропионаты и бензоаты, представляющие собой вязкие жидкости. К р-ру C_6H_5Li (из 12,5 *г* C_6H_5Br и 1 *г* Li) в абс. эфире приливают р-р 10 *г* **I** в 20 *мл* эфира при —10°. Через 5 час. при 20° и 1 час при 35° подкислением разб. HCl (1 : 1) выделяют **III**, выход 61%, т. кип. 150—154°/1 *мм*, $n^{20}D$ 1,5246; пикрат, т. пл. 87—88° (из сп.). Аналогично из 10 *г* **II** получают **IV**, выход 63%, т. кип. 145—150°/1 *мм*, пикрат, т. пл. 190—191° (из сп.); хлоргидрат бензоата, т. пл. 189—190°. К р-ру C_6H_5MgBr (из 1,8 *г* Mg и 12,5 *г* C_6H_5Br) в 20 *мл* абс. эфира прибавляют р-р 9 *г* **V** в 15 *мл* абс. эфира; выделяют **VI**, выход 34,5%, т. кип. 126—133°/1 *мм*. Т. К.

78148. Синтез 5-метоксииндола — промежуточного продукта при получении 5-оксииндолил-β-этиламина (энтерамина, серотонина). Амороза (Sintesi del 5-metossindolo, intermedio per la preparazione della 5-idrossi-indolil-β-etilamina (enteramina, serotonina). Amorosa Michele), Gazz. chim. ital., 1955, 85, № 11, 1445—1448 (итал.)

Описан синтез 5-метоксииндола (**I**) циклизацией 4-метоксифенилгидразона пировиноградной к-ты (**II**) спирт. р-ром H_2SO_4. Р-р 1 ч. 4-метоксифенилгидразина в 10 ч. воды и 1 ч. лед. CH_3COOH добавляют к эквимолярному кол-ву пировиноградной к-ты в 50 вес. ч. воды, получают **II**, выход 55—60%, т. пл. 138—139° (разл.; из сп.). Смесь 21 *г* абс. спирта, 3 *г* конц. H_2SO_4 и 5 *г* **II** кипятят 5 час., выливают в 150 *мл* воды, выделяют этиловый эфир 5-метоксииндолкарбоновой-2 к-ты (**III**), выход 30%. **III** омыляют кипячением с водно-спирт. р-ром NaOH и получают с колич. выходом 5-метоксииндолкарбоновую-2 к-ту, т. пл. 196° (из воды). Последняя декарбоксилируется при 205—210° до **I**. Л. Я.

78149. Синтезы с помощью нитрила акриловой кислоты. XXV. О цианэтилировании индола. Терентьев А. П., Кост А. Н., Смит В. А., Ж. общ. химии, 1956, 26, № 2, 557—559

Исследовались условия цианэтилирования индола (**I**) и α-метилиндола (**II**). Найдено, что катализатором, кроме бората Cu, могут служить также органические комплексы Cu. Цианэтилирование протекает непосредственно в β-положение без промежуточного образования N-индол-β-пропионитрила. Смесь 11,7 *г* **I**, 21,2 *г* $CH_2 = CHCN$, 10 *мл* C_6H_6, 0,3 *г* CH_3COOH, 0,2 *г* $Cu(CH_3COO)_2$ и 0,07 *г* H_3PO_3 нагревают в автоклаве 6 час. при 180—190°, получают β-индолил-β-пропионитрил (**III**), выход 81%, т. пл. 67—68° (из бзл). При повышении т-ры до 210—220° выход снижается на 10—12%. При применении 2 молей $CH_2 = CHCN$ выход **III** 73%. Смесь 17 *г* **III** с 80 *мл* 25%-ного KOH кипятят 2 часа и получают β-индолин-β-пропионовую к-ту, выход 90%, т. пл. 133°. В аналогичных условиях проводят цианэтилирование **I** в присутствии салицилальанила Cu (**IV**) и получают **III** с выходом 80%. При добавлении Cu_2Cl_2, медной фольги или CuO выход **III** 10—17%. $(HCOO)_2Ni$, диметилглиоксимат Ni и салицилальанил Co не катализируют р-цию. Без кислотных добавок с **IV** выход **III** 52%, с салицияльимином Cu 56%, с ацетилацетонатом Cu 38%; в последнем случае добавка H_3BO_3 снижает выход **III** до 15%. Из 9,1 *г* **II**, 7,4 *г* $CH_2 = CHCN$, 10 *мл* C_6H_6, 0,2 *г* CH_3COOH,

0,05 *г* H_3BO_3, 0,15 *г* $(CH_3COO)_2Cu$ получают β-(α-метилиндолил)-β-пропионитрил, выход 81%, т. пл. 79,5° (из водн. CH_3OH). Гидролизом последнего 10%-ным KOH получают β-(α-метилиндолил)-β-пропионовую к-ту (V), т. пл. 138° (из воды). При расщеплении N, β-(α-метилиндолиден)-ди-β-пропионовой к-ты получена V, выход 80%. Сообщение XXIV см. РЖХим, 1956, 74849. Н. Ш.

78150. Индигоидные кубовые красители ряда изатина. Часть IX. Производные 3-индол-2′-(4′-хлор)-тионафтен-индиго. Гуха, Чаттерджи, Синха (Indigoid vat dyes of the isatin series. Part IX. 3-indole-2′-(4′-chloro) thionaphthene-indigos. Guha Sisir Kumar, Chatterjea Jnanendra Nath, Sinha Arun Kumar), J. Indian Chem. Soc., 1955, 32, № 12, 777—781 (англ.)

Конденсацией 4-хлор-3-окситионафтена (I) с изатином и его производными получены индигоидные красители (II). К р-ру 20 *г* $KMnO_4$ в 1 *л* воды прибавляют 10 *г* 6-хлор-2-нитротолуола, кипятят 6 час., фильтруют, упаривают и подкисляют; получают 6-хлор-2-нитробензойную к-ту (III), выход 85%, т. пл. 161° (из воды). К 14 *г* III в 175 *мл* 15%-ного NH_4OH прибавляют 130 *г* $FeSO_4$ в 420 *мл* воды, нагревают на водяной бане 2 часа, размешивают с р-ром 35 *г* NaOH в 100 *мл* воды, фильтруют, подкисляют конц. HCl и оставляют на 4—5 час.; получают 9,3 *г* хлоргидрата 6-хлорантраниловой к-ты (IV), т. пл. 195° (из конц. HCl). Р-р 5 *г* IV в 7,5 *мл* конц. HCl и 30 *мл* воды обрабатывают при 0—5° р-ром 1,75 *г* $NaNO_2$ в 18 *мл* воды, диазораствор прибавляют по каплям к р-ру 5 *г* $KSSCOC_2H_5$ в 75 *мл* воды, содержащему 10 *г* Na_2CO_3, дают т-ре подняться до ~ 20°, извлекают продукт р-ции эфиром, кипятят его 5 час. с 6,5 *г* NaOH в 10 *мл* воды и 30 *мл* спирта, постепенно прибавляют нейтрализованный Na_2CO_3 р-р 4,1 *г* $ClCH_2COOH$, кипятят еще 0,5 часа, подкисляют HCl, извлекают эфиром 2-карбокси-3-хлорфенилтиогликолевую к-ту, отгоняют эфир, остаток нагревают 0,5 часа с 9 *г* NaOH при 170—180°, разбавляют водой, подкисляют HCl и отгоняют с паром; получают I, т. пл. 117—118,5° (из петр. эф.); *п*-нитробензилиденовое производное, т. пл. 271—272° (из бзл.). Для получения II р-р эквимолекулярных кол-в I и изатина или его соответствующего производного кипятят 20—30 мин. в лед. CH_3COOH в присутствии 2—3 *мл* конц. HCl. Синтезированы следующие II (приведены R′, R″ и выход в %): H, H, 60,4; Cl, H, 84,5; Br, H, 78,7; Br, Br, 86,7; Br, NO_2, 83,6; NO_2, NO_2, 87,7. Синтезированные красители имеют более глубокий оттенок, чем их 6-хлоризомеры и более светлый, чем 5- или 7-хлоризомеры. При окислении 0,65 *г* I в 40 *мл* 10%-ного р-ра NaOH 5%-ным р-ром $K_3Fe(CN)_6$ получают 4,4′-дихлортиоиндиго, выход 86,5%, не плавится до 310° (из $C_6H_5NO_2$). Часть VIII см. РЖХим, 1956, 54450. А. Т.

78151. О некоторых β-замещенных производных хинуклидина. V. 2-метил-2-(γ-пиридил)-1,3-эпоксипропан. Лукеш, Галик (O některých β-substituovaných derivátech chinuklidinu V. 2-methyl-2-(γ-pyridyl)-1,3-oxidopropan. Lukeš Rudolf, Galík Vlastimil), Chem. listy, 1955, 49, № 12, 1832—1835 (чеш.); Сб. чехосл. хим. работ, 1956, 21, № 3, 620—624 (нем.; рез. русск.)

При р-ции спирт. HCl и HCHO с диметилол-γ-этилпиридином (I) образуется ангидрообразование (II), которое выделяют также из сырой реакционной смеси после метилолирования γ-этилпиридина (III) (см. сообщение IV, РЖХим, 1954, 25253). Бромгидрат II устойчив по отношению к O_3, окисление бромгидрата II 3%-ным $KMnO_4$ (4%-ный NaOH, 60—65°) дает изоникотиновую к-ту, а восстановление при помощи HJ (*d* = 1,7) (красный P, кипячение 10 час.) — γ-изопропенилпиридин. При нагревании II с HBr в лед. CH_3COOH получают бромгидрат 2-метил-2-(γ-пиридил)-3-бромпропанола-1 (IV), который образуется также из I при тех же условиях. На этом основании II приписано строение 2-метил-2-(γ-пиридил)-1-3-эпоксипропана. II не образуется без простой дегидратации I, так как I устойчив по отношению к HCl- и HBr- к-там. При 1 *мм* I перегоняется без разложения, а при 10 *мм* отщепляет HCHO и переходит в 2-(γ-пиридил)-пропанол-1 (V). Механизм образования II из I неясен. При гидрировании II получают 2-метил-2-(γ-пиперидил)-1,3-эпоксипропан (VI), который действием HBr в лед. CH_3COOH переводят в бромгидрат бромгидрина (VII); последний циклизуют в 3-метил-3-оксиметилхинуклидин (VIII), описанный ранее (Lukeš R., Ernest J., Coll. Czechoslov. Chem. Commun., 1949, 14, 665). От смеси 0,5 *г* I, 1 *мл* 29%-ного HCHO и 0,5 *мл* HCl (к-ты) в 5 *мл* спирта отгоняют спирт, упаривают до кристаллизации, выход хлоргидрата II 90%, т. пл. 241° (разл., из сп.), хлоргидрат II с выходом 81%, получают также нагреванием III с 29%-ным р-ром HCHO (100 час. при 100°), упариванием р-ра и обработкой HCl к-той и спиртом, как в предыдущем случае. II, т. пл. 78—79° (из сп.), выделяют из хлоргидрата обработкой насыщ. р-ром K_2CO_3 и извлечением эфиром; бромгидрат, т. пл. 240—241°; пикрат, т. пл. 156° (из воды). II и 27%-ную HBr в лед. CH_3COOH нагревают 5 час. при 110—120°, выход IV 58%, т. пл. 180—181° (из сп.); тот же продукт получают из I в описанных условиях (5 час., 130°) с выходом 54%. Гидрирование бромгидрата II в воде над PtO_2 при нормальном давлении дает бромгидрат VI, выход 88%, т. пл. 222—223°; пикрат, т. пл. 194° (из воды). Бромгидрат VI нагревают 5 час. при 130° с 27%-ной HBr в лед. CH_3COOH, HBr и CH_3COOH отгоняют в вакууме, 50%-ным р-ром K_2CO_3 выделяют VII и извлекают эфиром. После отгонки эфира кипятят 1 час со спиртом, получают бромгидрат VIII, т. пл. 310—311° (из сп.). При перегонке I (10 *мм*, т-ра бани 200—220°) получают V, выход 49%; пикрат, т. пл. 143° (из воды). J. Plešek

78152. Некоторые эфиры никотинилового спирта. Кало, Белломонте (Alcuni esteri dell'alcool nicotinilico. Calo A., Bellomonte G.), Farmaco. Ed. scient., 1955, 10, № 10, 755—759 (итал.; рез. англ.)

В связи с наличием сосудорасширяющего действия у 3-пиридилметанола (I) и спазмолитич. действия у многих аминоалкиловых эфиров синтезирован 3-пиридилметиловый эфир *DL*-миндальной к-ты (II), ди-(3-пиридилметиловый) эфир янтарной к-ты (III), 3-пиридилметиловый эфир янтарной к-ты (IV) и ди-(3-пиридилметиловый) эфир *о*-фталевой к-ты (V). 10 *г* *DL*-миндальной к-ты, 8 *г* I, 2 *г* *п*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ и 200 *мл* $CHCl_3$ кипятят 20 час. (с одновременным обезвоживанием р-ра посредством Na_2SO_4), упаривают, обрабатывают Na_2CO_3 и извлекают эфиром II, т. пл. 69—72° (из эф.); пикрат, т. пл. 110—112°. К охлажд. р-ру 10 *г* I в 60 *мл* безводн. пиридина прибавляют р-р 7,9 *г* хлорангидрида янтарной к-ты в $CHCl_3$, перемешивают 2 часа, через 24 часа (~ 20°) удаляют р-ритель, обрабатывают Na_2CO_3, извлекают эфиром, удаляют эфир, остаток обрабатывают кипящим спиртом и разгонкой в вакууме выделяют III, не имеет характерной т-ры кипения; пикрат III, т. пл. 190—192° (из воды или диоксана). В остатке (после отгонки III) IV, т. пл. 140—142° (из сп.). Аналогично III получают V, т. пл. 70°; пикрат, т. пл. 168—170°. Л. Я.

78153. Получение и биологическая активность гомологов пиридоксаля и пиридоксамина. Икава, Снелл (Synthesis and biological activity of homologs of pyridoxal and pyridoxamine. Ikawa Miyoshi, Snell Esmond E.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, 76, № 3, 637—638 (англ.)

Описан синтез ω-метилпиридоксаля (I) окислением ω-метилпиридоксина (II), ω-метилпиридоксамина (III) и соответствующих 5-фосфорных эфиров (IV и V). Смесь 0,915 *г* хлоргидрата II с т. пл. 188—189°, 22,5 *мл* 0,67 н. HCl и 8,7 *г* порошкообразной MnO_2 оставляют на 2 дня при

~ 20°, фильтруют, к фильтрату прибавляют 8 *г* $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ и 2 *г* $NH_2OH \cdot HCl$ и нагревают 2 мин. на водяной бане; получают оксим **I** (**Ia**), выход 59% (неочищ.), т. пл. 212—212,5° (разл., из водн. сп.). 0,392 *г* **Ia** обрабатывают HNO_2

I R=CHO, R′=H
II R=CH_2OH, R′=H
III R=CH_2NH_2, R′=H
IV R=CHO, R′=PO_3H_2
V R=CH_2NH_2, R′=PO_3H_2

(см. Harris S. A. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1944, **66**, 2088), выпаривают досуха в вакууме, отделяют NaCl повторной обработкой абс. спиртом, спирт отгоняют, остаток растворяют в 20 *мл* 0,3 н. HCl, нагревают 15 мин., фильтруют, концентрируют в вакууме и обрабатывают ацетоном; получают 84% хлоргидрата **I**, разлагается > 150° и дает интенсивно-желтую окраску с р-ром NaOH. Р-р 0,62 *г* **Ia** в 50 *мл* спирта восстанавливают над Pt (из 0,3 *г* PtO_2), фильтруют, фильтрат испаряют досуха в вакууме, остаток растворяют в спирте и осаждают эфиром. Выход хлоргидрата **III** 80% (неочищ.), т. пл. 164—166° (из водн. *н*-C_3H_7OH; выделяется также в виде неустойчивой формы с т. пл. 99—102°); дает оранжевую окраску с нингидрином. Хроматографированием на бумаге (проявитель — 77%-ный этанол) **II** ($R_f = 0{,}63$) может быть легко отделен от пиридоксамина ($R_f = 0{,}55$). **II** с выходом 53% превращен в $V \cdot 2H_2O$, который действием MnO_2 окислен в $IV \cdot 2H_2O$ (56%). **I** и **III** по отношению к дрожжам проявляют себя как антагонисты витамина B_6 (**VI**), но способствуют росту молочнокислых бактерий, хотя и в меньшей степени, чем **VI**. Н. С.

78154. Синтез N-метил-3-циано-4-метоксипиридона-6, структурного изомера рицинина. Тейлор, Кроветти, Лу (The synthesis of N-methyl-3-cyano-4-methoxy-6-pyridone, a structural isomer of ricinine. Taylor E. C., Jr, Crovetti Aldo J., Loux Harvey M.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 20, 5445—5446 (англ.)

Описан синтез N-метил-3-циано-4-метоксипиридона-6 (**I**), структурного изомера рицинина (**II**). Этиловый эфир 4,6-диоксиникотиновой к-ты (**III**) нагреванием с NH_3 превращают в амид 4,6-диоксиникотиновой к-ты (**IV**), который при действии $POCl_3$ и PCl_5 дает нитрил 4,6-дихлорникотиновой к-ты (**V**). Действием CH_3ONa на **V** получают нитрил 4,6-диметоксиникотиновой к-ты (**VI**), который под действием CH_3J изомеризуется в **I**. Строение **I** подтверждено превращением его при действии конц. HCl в N-метил-4-оксипиридон-2, образующийся также при аналогичной обработке **II**. Смесь 10 *г* **III** (Hertog den H. J., Rec. trav. chim., 1946, **65**, 129) и 70 *мл* жидкого NH_3 нагревают 3 часа при 150° (~133 *ат*), получают 8,4 *г* **IV**. Смесь 5,5 *г* неочищ. **IV**, 20 *г* PCl_5 и 75 *мл* $POCl_3$ кипятят 3 часа, упаривают в вакууме, выливают в лед, оставляют на 1 час при 0°, экстрагируют эфиром, получают **V**, выход 67% (на **III**), т. пл. 134—136° (сублимация при 70°/0,5 *мм*). Р-р CH_3ONa (из 3 *г* Na и 500 *мл* абс. CH_3OH) и 7 *г* **V** кипятят 5 час., отгоняют CH_3OH, добавляют 250 *мл* воды и получают **VI**, выход 94%, т. пл. 154,7—155,7° (из сп., с последующей сублимацией в вакууме). Смесь 8,2 *г* **VI** и 83 *мл* CH_3J нагревают 5 час. при 130°, выход **I** 93%, т. пл. 241—242° (из воды). При нагревании **VI** в запаянной трубке (10 час., 200—225°) также получают **I**. Ю. В.

78155. β-Аминовинилкетоны. Сообщение 4. Синтез кетонов ряда пиридина. Кочетков Н. К., Домбровский Януш, Баженова А. В., Северин Е. С., Несмеянов А. Н., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1956, № 2, 172—176

Показано, что взаимодействие алкил-β-хлорвинилкетонов (**I**) с алкил-β-аминовинилкетонами (**II**) является удобным методом получения 2-алкил-5-ацилпиридинов (**III**), строение которых доказано окислением в пиридин-2,5-дикарбоновую к-ту (**IV**). По мнению авторов, р-ция образования **III** проходит через «кетовинилирование» **II** (с перенесением реакционного центра) и последующей циклизацией (см. схему). Конденсация **IIa** с диметиловым ацеталем ацетоацетальдегида (**V**) протекает в более жестких условиях и с небольшим выходом приводит к **IIIa**. Смесь 0,137 моля **Ia**, 0,274 моля **IIa** выдерживают 2 суток при

RCOCH=CHCl I + $\ddot{N}H_2$—CH=CHCOR II → RCOCH=CH | $^{+}NH_2$=CHCHCOR Cl^- —(−HCl)→ III (R, COR)

а R=CH_3, б R=C_2H_5, в R=*н*-C_3H_7, г R=*н*-C_5H_{11}

~ 20°, кипятят 5 мин. с избытком 20%-ной H_2SO_4, охлаждают, извлекают эфиром, водн. слой подщелачивают 40%-ным р-ром NaOH, извлекают эфиром и получают **IIIa**, выход 50,8%, т. кип. 95—96°/5 *мм*, $n^{20}D$ 1,5319, d_4^{20} 1,0661; оксим, т. пл. 183° (из 40%-ного сп.); пикрат, т. пл. 190° (из сп.). Аналогично получают (приводится выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}, т. пл. в °С оксима): **IIIб** (время р-ции 3 суток), 80, 113—115/7, 1,5160; 1,0200; 106,5 (из 40%-ного сп.); **IIIв** (7 суток) 41,134—135/8, 1,5117, 0,9877, 88,5 (из 40%-ного сп.); **IIIг** (7 суток; кипячение с разб. 1 : 5 HCl к-той), 18,3, 183—184/6, 158—159/3, 1,5010, 0,9464,—. Смесь 0,20 моля **V** и 0,29 моля **Ia** нагревают 70 час. при 135°, охлаждают, извлекают эфиром и получают **IIIa**, выход 31,5%, т. кип. 85—85,8°/3 *мм*. **IIIб** окисляют $KMnO_4$ в воде и получают **IV**, выход 54%, т. пл. 243°, диметиловый эфир **IV**, т. пл. 162° (из абс. CH_3OH). Сообщение 3 см. РЖХим, 1955, 40057. М. К.

78156. О синтезе изоникотиновой кислоты и ее производных; процесс декарбоксилирования пиридинполикарбоновых кислот. Паломо-Коль (Sobre la preparacion del acido isonicotinico y derivados: proceso de descarboxilacion de acidos piridin poli carboxilicos. Palomo Coll Antonio Luis), Afinidad, 1954, **31**, № 139—140, 441—450 (исп.)

Разработан новый метод получения изоникотиновой к-ты (**I**), заключающийся в окислении синего индиго (**II**) до изатина (**III**), конденсации **III** с пировиноградной к-той с образованием хинолиндикарбоновой-2,4 к-ты (**IV**), окислении и декарбоксилировании **IV** до **I**. Взаимодействием **I** с мочевиной получен амид **I**, кипячение которого с $N_2H_4 \cdot H_2O$ привело к гидразиду **I** (**V**), который с глюкозой образовал 1-изоникотин-2-D-глюкозилгидразид (**VI**). Изучался процесс декарбоксилирования пиридинполикарбоновых к-т. Установлено, что отщепление CO_2 происходит в последовательности от α- к β- и γ-положениям COOH-группы; при этом оптимальные т-ры разложения равны 200, 300 и 350° соответственно. γ-COOH-группа затрудняет, а β-COOH-группа облегчает декарбоксилирование α-COOH-группы. К смеси 500 *г* **II**, 500 *г* конц. H_2SO_4 и 1 *л* воды прибавляют при размешивании и охлаждении 258 *г* CrO_3 в 400 *мл* воды; перемешивают 1 час при 50°, 2 часа при 60°, разбавляют 2 *л* горячей воды, фильтруют, осадок промывают горячей водой, суспендируют в 1 *л* воды, прибавляют 30%-ный р-р NaOH до растворения (500—650 *мл*), и горячий фильтрат (после 1 часа нагревания с углем при 50—60°) подкисляют 200—250 *г* конц. H_2SO_4, выделяют **III**, выход 95%, т. пл. 200—201°. К р-ру 100 *г* K-соли **III** и 200 *г* KOH в 500 *мл* воды прибавляют конц. р-р CH_3COOK (из 80 *г* $CH_3COCOOH$); нагревают 10 час. при 100°, разбавляют равным объемом воды, прибавлением CH_3COOH осаждают **IV**, которую очищают через Na-соль с последующим осаждением CH_3COOH при 60°, выход 85%, т. пл. 247. К кипящему р-ру K-соли **IV** (из 100 *г* **IV**) в 1 *л* воды прибавляют при размешивании порциями 500 *г* $KMnO_4$, горячий р-р фильтруют, нейтрализуют избыток KOH, упаривают до начала кристаллизации и посредством CH_3COOH осаждают тригидрат пиридинтетракар-

боновой-2, 3, 4, 6 к-ты (**VII**), который очищают через Na-соль, выход 70—75%, т. пл. 236°. 61 *г* **VII** в 100 *г м*-динитробензола нагревают 1,5—2 часа при 300°, охлаждают, смесь растворяют в 250 *мл* C_6H_6 при 40°, извлекают разб. щелочью упаренный до 100 *мл* и нейтрализованный фильтрат после нагревания с углем подкисляют CH_3COOH при 80°, получают **I**, выход 95%, т. пл. 317°. К 100 *г* **I** и 0,5 *г* H_3BO_3 порциями прибавляют 100 *г* мочевины, нагревают 30 мин. при 200°, охлаждают, обрабатывают 250 *мл* воды или спирта при 95°, фильтруют от биурета, упаривают при т-ре не выше 115° при сильном перемешивании до появления осадка, взбалтывают с 200 *мл* этилацетата и отфильтровывают амид **I**, выход 98—99%, т. пл. 154—155°. К горячему р-ру 100 *г* амида **I** в 200 *мл* спирта приливают 100 *г* 85% $N_2H_4 \cdot H_2O$, кипятят до прекращения выделения NH_3 (~ 8 час), получают **V**, выход 89%, т. пл. 171—172°. 50 *г* **V** и 65,7 *г* глюкозы в 250 *мл* абс. спирта кипятят до полного растворения (~1 час), фильтрат упаривают досуха, выделяют **VI**, выход колич., т. пл. 150—160° (разл.). Кипятят 21,7 *г* **IV** в 50 *г* дифенилового эфира до прекращения отщепления CO_2, извлекают холодным р-ром разб. NaOH, нейтрализуют, упаривают, осаждают CH_3COOH, получают хинолинкарбоновую-4 к-ту (**VIII**), выход 85%, т. пл. 257—258°. Аналогично кипячением 12 *г* пиридинтрикарбоновой-2,3,4 к-ты (**IX**) или **VII** в 40 *г* нитробензола получают пиридиндикарбоновую-3,4 к-ту (**X**), выходы 95 и 87,5% соответственно, т. пл. 259—260° (разл.). При кипячении 25 *г* пиридиндикарбоновой-2,4 к-ты в 50 *г* дифенилового эфира образуется **I** с выходом 95%. 12,5 *г* **X** или 20 *г* **IX** в 50 *г м*-динитробензола при 300° дают соответственно 90 и 92%. Смесь 15 *г* **VIII** или **IV** с 5 *г* H_2SeO_3 и 75 *г* H_2SO_4 нагревают в запаянной трубке 3 часа при 375—400°, растворяют в 200 *мл* воды, осаждают SO_4^{2-} посредством $Ba(OH)_2$, избыток Ba^{2+} удаляют при помощи Na_2CO_3, упаривают, осаждают CH_3COOH; получают **I**, выход 40—50%. Смесь 40% γ-пиколина и 60% β-пиколина окисляют посредством $KMnO_4$ (на 200 *г* смеси 1000 *г* $KMnO_4$), фильтруют, упаривают до 2 *л*, подкисляют HCl при 45° до pH 3,7, выделяют **I**, выход 75%; фильтрат нейтрализуют, упаривают до 750 *мл*, подкисляют до pH 3,5, получают никотиновую к-ту с выходом 70—75%. Обе к-ты очищают через Na-соли с последующим осаждением при 90° при помощи CH_3COOH. Пропускают озонированный O_2 (10% O_3) при 25—30° со скоростью 40 *мл/мин* через р-р 100 *г* 8-оксихинолинкарбоновой-4 к-ты в 500 *мл* лед. CH_3COOH, оставляют на 38 час. при ~ 20°, охлаждают, при размешивании медленно прибавляют 160 *г* 30% H_2O_2, кипятят 2—3 часа, остаток (А) после отгонки 450—500 *мл* растворяют в миним. кол-ве воды при 80°, охлаждают, выпадает полугидрат **IX**, выход 94%, т. пл. 250° (разл.). Аналогично из 8-оксихинолиндикарбоновой-2,4 к-ты (**XI**) получают **VII** с выходом 93%, т. пл. 236—237°. Упариванием при 135° остатка А досуха и кипячением полученного сухого остатка с 200 *г* нитробензола до прекращения выделения CO_2 получают **IX**, выход 95,2%. Из соответственного остатка (от окисления **XI**) после кипячения с *м*-динитробензолом получают **I**, выход 91%.

Э. Г.

78157. **Исследование ароматических N-окисей. Действие галоидоводородных кислот на N-окиси 2-фенилазо-и 2-фенилазоксипиридина. Колонна, Ризалити, Серра** (Ricerche sugli N-ossidi aromatici. Azione degli acidi alogenici sugli N-ossidi della 2-fenilazo-e 2-fenil-azossipiridina. Colonna Martino, Risaliti Amerigo, Serra Renato), Gazz. chim. ital., 1955, 85, № 11, 1508—1519 (итал.)

В продолжение предыдущей работы (РЖХим, 1956, 54458) изучено действие $POCl_3$, SO_2Cl_2 и HCl и HBr на N-окись 2-фенил-α-азоксипиридина (**I**) и N-окись 2-фенилазопиридина (**II**). **I** реагирует с $POCl_3$ и SO_2Cl_2 с образованием 2-фенил-α-азокси-6-хлорпиридина (**III**), что подтверждено восстановлением **III** до 2-фенилгидразо-6-хлорпиридина (**IV**) и восстановительным расщеплением (конц. HCl, порошок Zn, после окончания экзометрич. р-ции кипячение 30 мин.) до анилина и 2-амино-6-хлорпиридина. **II** реагирует с $POCl_3$, образуя 2-*п*-хлорфенилазо-6-хлорпиридин (**V**). Р-ция, по-видимому, проходит в две стадии: сначала $POCl_3$ в ионной форме присоединяется по N-окисной группе, положительно заряженный атом N-окисной группы притягивает электроны фенильной группы, причем пара-положение становится наиболее бедным электронами, в связи с чем Cl^- присоединяется в пара-положение; образующаяся хиноидная форма стабилизируется, превращаясь в N-окись 2-*п*-хлорфенил-азопиридина (**VI**); во вторую стадию **VI** присоединяет еще одну молекулу $POCl_3$ по N-окисной группе, Cl^- переходит к α-C-атому и возникающее промежуточное соединение стабилизируется превращением в **V**. С этим механизмом согласуется образование **V** при действии $POCl_3$ на **VI** или на 2-фенилазо-6-хлорпиридин (**VII**), получающийся при окислении **IV**. Строение **V** подтверждено также образованием его при окислении 2-*п*-хлорфенилгидразо-6-хлорпиридина (**VIII**), полученного действием HCl на **VII**. Строение **VIII** доказано восстановительным расщеплением до *п*-хloранилина. **I** не изменяется при действии HCl и HBr. **II** реагирует с HCl и HBr: в первом случае образуется N-окись 2-*п*-хлорфенилгидразопиридина (**IX**), строение которой подтверждено окислением до N-окиси 2-*п*-хлорфенилазопиридина (**X**) с последующим превращением **X** действием $POCl_3$ в **V**; во втором случае образуется N-окись 2-*п*-бромфенилгидразопиридина (**XI**), которая при восстановительном расщеплении дает *п*-броманилин. Окисление **XI** приводит к N-окиси 2-*п*-бромфенилазопиридина (**XII**), которая также реагирует с HBr, образуя N-окись 2-(2′, 4′-дибромфенилгидразо)-пиридина (**XIII**). Строение **XIII** подтверждено окислением до N-окиси 2-(2′, 4′-дибромфенилазо)-пиридина (**XIV**) и восстановительным расщеплением **XIII** до 2,4-диброманилина. На основе опытов авторы приходят к выводу, что кислород азоксигруппы, связанный с тем же атомом, что и арил, препятствует галоидированию в ароматич. ядро электронофильным (см. ссылку выше) и нуклеофильным путем. 5 *г* **I** нагревают 1,5 часа, при 130—140° с 25 *мл* $POCl_3$, выливают на лед, получают 4 *г* **III**, т. пл. 108—109° (из сп.); **III** образуется также из **I** и SO_2Cl_2 (75°, 1 час). Смешивают р-р 6,3 *г* $SnCl_2 \cdot 2H_2O$, 15 *мл* спирта и 6 *мл* конц. HCl с 3 *г* **III** в 75 *мл* спирта, через 4 часа (~20°) подщелачивают водн. NH_3 (охлаждение льдом), извлекают эфиром 2 *г* **IV**, т. пл. 126—128° (из лигр.) К суспензии 2 *г* **IV** в 25 *мл* лед. CH_3COOH прибавляют понемногу 1,5 *г* $NaNO_2$ в 5 *мл* воды, через 30 мин. выделяют 1,8 *г* **VII**, т. пл. 114° (из лигр.). Из 1 *г* **II** и $POCl_3$ аналогично **III** получают 0,8 *г* **V**, т. пл. 175° (из лигр.). **V** образуется также из **VII** и $POCl_3$ (70—80°, 8 час.) или из **VI** и $POCl_3$ (120°, 2 часа). Р-р 2 *г* **II** в 25 *мл* CH_3OH насыщают HCl (охлаждение льдом, 2 часа), упаривают до 1/3 объема, получают 1,5 *г* хлоргидрата **IX**, т. пл. 163—165°, из которого при действии водн. разб. NH_3 выделяют **IX**, т. пл. 132° (разл. из бзл.). Хлоргидрат **IX** аналогично **VII** дает **X**, т. пл. 200—202 (из сп.). Из 5 *г* **VII** аналогично **IX** получают 5 *г* хлоргидрата **VIII**, 1 *г* которого при окислении подобно **IV** образует 0,6 *г* **V**. Смешивают 3 *г* **II** с 30 *мл* насыщ. на холоду р-ра HBr в лед. CH_3COOH, при стоянии получают 4,5 *г* бромгидрата **XI**, т. пл. 177—178°, из которого действием водн. NH_3 выделяют **XI**, т. пл. 139° (разл.; из разб. CH_3OH). **XI** при окислении $NaNO_2$ образует **XII**, т. пл. 206—207° (из сп.). **XII** с HBr в лед. CH_3COOH дает **XIII**, который окисляется $NaNO_2$ в **XIV**, т. пл. 162—164°.

Л. Я.

78158. **Синтезы пиридинсульфогидроксамовых кислот. Талик, Талик** (Syntezy kwasów pirydynosulfohydroksamowych. Talik Zofia, Talik Tadeusz), Acta polon. pharmac., 1955, 12, № 4, 219—222 (польск.; рез. русс., англ.)

ХИМ

Синтезированы 2-, 3- и 4-пиридинсульфогидроксамовые к-ты (**I**, **II** и **III**). Р-р C_2H_5ONa (из 2 *г* Na и 30 *мл* сп.) постепенно добавляют к 7 *г* $NH_2OH \cdot HCl$ в 5 *мл* воды при т-ре $<$ 40°, к фильтрату постепенно добавляют 2-пиридинсульфохлорид, полученный из 4 *г* 2-меркаптопиридина (см. РЖХим, 1955, 51938), поддерживая т-ру $<$ 30°, через 10 мин. отгоняют спирт в вакууме, добавляют 5 *мл* воды и охлаждают, получают **I**, т. пл. 129—130° (разл.; из воды). Аналогично из хлоргидрата 3-пиридинсульфохлорида (р-ция при т-ре $<$ 40°) получают **II**, т. пл. 149—151° (разл.; из воды), из 4-пиридинсульфохлорида при т-ре $<$ 20°—**III**. **I**, **II** и **III** обладают небольшой туберкулостатич. активностью in vitro, являются сильными восстановителями, разлагаются при кипячении с водой. **I** разлагается и при стоянии. Т. А.

78159. Противотуберкулезные вещества. IV. Тиоамиды. Мелцер, Льюис, Кинг (Antitubercular subtances. IV. Thioamides. Meltzer Robert J., Lewis Arnold D., King John A.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 15, 4062—4066 (англ.)

В продолжение предыдущих работ (см. сообщение III, РЖХимБХ, 1956, 14211), при которых был получен амид тиоизоникотиновой к-ты (**I**, **II** к-та), оказавшийся активным к *Mycobacterium tuberculosis*, присоединением H_2S к соответствующим нитрилам в присутствии NH_3 синтезированы следующие тиоамиды (ТА): амид тионикотиновой к-ты (**III**), амид тиобензойной к-ты (**IV**), амид тиопирослизевой к-ты (**V**, **VI** к-та) и амид тиофентиокарбоновой-2 к-ты (**VII**, **VIII** к-та). Так как **I** оказался активным in vivo, но не in vitro, то, исходя из предположения о превращении **I** в результате метилирования или окисления в организме в бактериостатич. в-во, получены метилзамещ. ТА и продукты окисления ТА. Взаимодействием хлоргидрата (ХГ) хлорангидрида изоникотиновой к-ты (**IX**, **X** к-та) с CH_3NH_2 и $(CH_3)_2NH$ синтезированы N-метил-**X** (**XI**) и N, N-диметиламид **X**(**XII**) и из этилового эфира **X** (**XIII**) и *изо*-$C_3H_7NH_2$ (**XIV**) N-изопропиламид **X** (**XV**). Действием P_2S_5 **XI**, **XII** и **XV** превращены в N-метил-(**XVI**), N, N-диметил-(**XVII**) и N-изопропиламид **II** (**XVIII**). Тем же путем из хлорангидрида пирослизевой к-ты (**XIX**, **XX** к-та) получены N-метил-(**XXI**) и N, N-диметиламид **XX** (**XXII**) и, далее, N-метил-(**XXIII**) и N, N-диметиламид **VI** (**XXIV**). С лучшим выходом **XXIV** получен из фурфурола (**XXV**) по р-ции Вильгеродта-Киндлера. **V** превращен действием бензиламина (**XXVI**) в N-бензиламид **VI** (**XXVII**). Нитрил **XX** (**XXVIII**) присоединением CH_3SH в присутствии HCl (газа) переведен в ХГ α-фурфуриминотиометилового эфира (**XXIX**). При попытке выделить основание из **XXIX** и подвергнуть его метилированию получено в-во (**XXX**), которое, вероятно, является тримером **XXVIII**. Взаимодействием **XXIII** с CH_3J в присутствии C_2H_5ONa получен N-метил-α-фурфуриминотиометиловый эфир (**XXXI**), давший с HJ иодгидрат (ИГ) **XXXI** (**XXXII**), идентичный продукту р-ции **XXIII** с CH_3J в отсутствие C_2H_5ONa. В тех же условиях **XXIV** не образует ИГ. Неидентичность **XXIV** и **XXXI** доказана также различием их УФ-спектров. Однако при присоединении CH_3J к обоим в-вам получается один и тот же иодметилат **XXXI** (**XXXIII**). Окислением иодом **V** и **I** получены в-ва, которым авторы придают строение 3,5-ди-(α-фурил)-(**XXXIV**) и соответственно 3,5-ди-(γ-пиридил)-1, 2, 4-тиодиазола (**XXXV**). Ни одно из синтезированных в-в по противотуберкулезной активности не превосходит **I**. По способу Путохина и Егоровой (Ж. общ. химии, 1948, **18**, 1866) получен нитрил **VIII**, т. кип. 74°/10 *мм*, $n^{25}D$ 1,5620. Насыщением 10%-ных р-ров соответствующих нитрилов в абс. спирте (при охлаждении) NH_3, а затем H_2S получены следующие ТА (перечисляются выход в %, т. пл. в °С (из воды): **I**, 81,210—210,5; **III**, 92, 191,5—192,5; **IV**, 78, 119,5—120; **V** 75, 131,5—132,5; **VII**, 98, 110—111. Нагревают (3 часа, ~ 100°) смесь **IX**, CH_3NH_2 и пиридина, упаривают досуха в вакууме, остаток подщелачивают, затем слабо подкисляют CH_3COOH и снова упаривают досуха. Экстрагируя остаток горячим этилацетатом, выделяют **XI**, выход 25%, т. пл. 116,5—117° (из этилацетата). Аналогично получают **XII**, выход 32%, т. пл. 58,5—59,5° (из петр. эф.). Смесь 0,1 моля **XIII** и 0,3 моля **XIV** нагревают 2 часа при 120° и после упаривания получают **XV**, выход 55%, т. пл., 108,5—110,5° (из CCl_4). К р-ру 1,29 моля CH_3NH_2 в 400 *мл* эфира добавляют при —30° 0,575 моля **XIX**, дают т-ре за ночь подняться до 20°, фильтруют и получают **XXI** выход 50%, т. пл. 62—64,5° (из эф.) Аналогично получают **XXII**, выход 68%, т. пл. 45—46° (из петр. эф.). 0,024 моля **XV** тщательно растирают с 0,018 моля P_2S_5, нагревают (140—150°, 1,5 часа), затем растирают плав с 40 *г* Na_2CO_3 и 25 *мл* воды, экстрагируют эфиром в аппарате Сокслета и получают **XVIII**, выход 44%, т. пл. 145,5—146,5° (из бзл.). Аналогично получают: **XVI**, выход 24%, т. пл. 105—105,5° (из CCl_4); **XVII** (применяя при нагревании в качестве р-рителя ксилол — 150 *мл* на 10 *г* **XII**), 63%, т. пл. 67,5—68° (из петр. эф.); **XXIII** (без применения Na_2CO_3), выход при нагревании до 140—150° без р-рителя 14%, в среде ксилола 25%, толуола 60%, т. пл. 71—71,5° (из петр. эф.); **XXIV** получен аналогично **XXIII**, выход в среде ксилола 22%, толуола 13%. Р-р 0,15 моля **XXV** в 58 *мл* пиридина нагревают до кипения при перемешивании, добавляют 0,225 *г-атома* S и пропускают 30 мин. ток $(CH_3)_2NH$ с такой скоростью, чтобы жидкость кипела без нагревания. Затем кипятят еще 1,5 часа, отгоняют р-ритель в вакууме, экстрагируют остаток петр. эфиром и получают **XXIV**, выход 31%, т. пл. 34,5—35° (из петр. эф.). При нагревании смеси **XXV**, $(CH_3)_2NH$ и S до 100° выход **XXIV** 4%, при нагревании до 150° наблюдается осмоление. Смесь равных кол-в **V** и **XXVI** оставляют на 21 день при 20° в атмосфере N_2, отгоняют **XXVI** в вакууме, экстрагируют петр. эфиром и получают **XXVII**, выход 36%, т. пл. 48,5—50° (из петр. эф.). К охлажд. до 5—10° р-ру 0,43 моля **XXVIII** в 200 *мл* эфира добавляют 35 *г* CH_3SH, насыщают HCl (газом) и оставляют на несколько часов при той же т-ре до прекращения выделения **XXIX**, выход 87%, т. пл. 178—180° (разл. из CH_3CN). К конц. водн. р-ру **XXIX** добавляют при т-ре $<$ 5° конц. водн. р-р Na_2CO_3 и экстрагируют эфиром. К высушенному эфир. р-ру добавляют CH_3J (7 молей: 1 моль **XXIX**), оставляют на несколько часов при 20°, фильтруют, упаривают и получают **XXX**, т. пл. 244,5—245° (из CH_3OH, затем из бзл.). Смесь 0,048 моля **XXII** и 0,225 моля CH_3J кипятят 0,5 часа и получают **XXXII**, выход 97%, т. пл. 110—112° (из *изо*-C_3H_7OH). К р-ру C_2H_5ONa (из 0,024 *г-атома* Na и 10 *мл* спирта) добавляют р-р 0,022 моля **XXIII** в 10 *мл* спирта, затем р-р 0,028 моля CH_3J в 10 *мл* спирта, кипятят 10 мин., оставляют на 2 часа при 20°, упаривают в вакууме, остаток экстрагируют эфиром, упаривают эфир. р-р досуха и получают **XXXI** в виде не поддающегося кристаллизации масла. При добавлении к спирт. р-ру **XXXI** HJ и эфира получают 1,8 *г* **XXXII**. К р-ру 0,027 моля **XXIV** в 25 *мл* ацетона добавляют 0,108 моля CH_3J, кипятят 15 мин. и получают **XXXIII**, выход 46%, т. пл. 128—128,5° (из ацетона-эф.). К конц. водн. р-ру 0,007 моля **XXXII** добавляют конц. водн. р-р 0,008 моля Na_2CO_3, экстрагируют эфиром, упаривают эфир. р-р досуха, растворяют **XXXI** в 10 *мл* ацетона, добавляют, 0,048 моля CH_3J, оставляют на 5 дней при ∽ 20° и получают 1,3 *г* **XXXIII**. К р-ру 0,0157 моля **V** в 20 *мл* спирта добавляют р-р 0,0324 моля J_2 в 80 *мл* спирта, оставляют на 3 дня при ∽ 20°, фильтруют, добавляют к фильтрату 415 *мл* 0,1 н. $Na_2S_2O_3$ до обесцвечивания и получают **XXIV**, выход 65%, т. пл. 105,5—107° (из петр. эф.) К нагретому р-ру 0,0145 моля **I** в 50 *мл* спирта добавляют 0,0435 моля J_2 в 110 *мл* абс. спирта, причем смесь разогревается почти до кипения, оставляют в течение ночи при ∽ 20°, затем кипятят 45 мин. и фильтруют. Выделившийся при ∽ 0° темно-красный осадок (4,7 *г*) отфильтровывают, промывают спиртом, размешивают с 30 *мл* воды, подщелачивают 2 *мл* 4 н. NaOH, до-

XUM

бавляют $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ при нагревании до обесцвечивания и получают **XXXV**, выход 72%, т. пл. 196,5—197° (из бзл.). А. Б.

78160. 5-формил-8-оксихинолин. **Клемо, Хау** (5-formyl-8-hydroxyquinoline. Clemo G. R, Howe R.), J. Chem. Soc., 1955, Oct. 3552—3553 (англ.)

В отличие от прежних данных (Sen, Ray, J. Indian Chem. Soc., 1932, **9**, 178) при взаимодействии 8-оксихинолина (**I**) с $CHCl_3$ в присутствии NaOH получена не смесь 5- и 7-, а лишь один 5-формил-8-оксихинолин (**II**), что доказано его УФ-спектром, превращением в 8-оксихинолинкарбоновую-5 к-ту (**III**) и конденсацией **II** с диметиланилином (**IV**), приводящей к продукту р-ции (**V**), который был принят ранее (Ray, J. Indian Chem. Soc., 1937, **14**, 414) за производное 7-формил-8-оксихинолина. К 20 *г* **I** в 80 *мл* спирта и 40 *г* NaOH в 50 *мл* воды при кипячении добавляют за 1 час 27 *г* $CHCl_3$, кипятят 12 час., отгоняют $CHCl_3$ и спирт, остаток растворяют в воде, подкисляют HCl, осадок обрабатывают петр. эфиром и получают 2,5 *г* **II**, т. пл. 173° (из сп.); оксим, т. пл. 196° (из сп.); фенилгидразон, т. пл. 132° (из бзл.); 8-ацетокси-5-формилхинолин, т. пл. 118° (из сп.). К р-ру 0,5 *г* оксима **II** в ксилоле добавляют 2 *г* P_2O_5, кипятят 3 часа и получают 0,2 *г* 5-циан-8-оксихинолин (**VI**), т. пл. 174° (из петр. эф.). При кипячении оксима **II** с 5 *мл* $(CH_3CO)_2O$ (1 час) получают 0,9 *г* 5-циан-8-ацетоксихинолина, т. пл. 150°, гидролиз которого NaOH приводит к **VI**. Нагреванием 0,5 *г* **VI** с 2 *мл* 80%-ной H_2SO_4 (5 час.) получают **III**, т. пл. 272—273° (разл.; из сп.); хлоргидрат, т. пл. 239° (разл.; из 10%-ной HCl). Фильтрат по отделении **III** нейтрализуют NH_4OH и получают амид **III**, т. пл. 264—265° (разл.; из сп.). 1 *г* **II** и 2,5 *мл* **IV** нагревают 30 мин., постепенно добавляют 3 *мл* HCl, подщелачивают, отгоняют с паром, остаток растворяют в HCl, осаждают разб. NH_4OH и получают **V**, т. пл. 175—177° (из хлф.-сп.). К 0,4 *г* **II** в 50 *мл* HCl добавляют при встряхивании 2,75 *г* ацетофенона и получают 2-(8-оксихинолил-5)-винилфенилкетон, т. пл. 172° (из сп.); хлоргидрат, т. пл. 247—249° (из HCl). В. В.

78161. Иодирование N-метилхинолиниевых солей. **Адамс, Саймерман-Крейг, Ралф, Уиллис** (Iodination of N-methylquinolinium salts. Adams J. B., Cymerman-Craig J., Ralph C., Willis D.), Austral. J. Chem., 1955, **8**, № 3, 392—402 (англ.)

Установлено, что при иодировании иодметилатов хинальдина (**I**) и лепидина (**II**) образуются трииодиды N-метилхинальдиния (**III**) и N-метиллепидиния (**IV**). В отличие от **III**, образующегося при различных отношениях между **I** и J_2, **IV** образуется только при соотношении **II**: J_2 1 : 1; при избытке J_2 (3 моля и более) продуктом р-ции является октаиодид *бис*-N-метиллепидиния (**V**). Строение **III**, **IV** и **V** подтверждено данными УФ-спектра (для **V** также наличием диамагнитных свойств). При действии $AgNO_3$ с последующей обработкой NaCl **III** превращается в хинолин-2-альдегид (**VI**), в форме хлорметилата; предложен механизм этой р-ции. При обработке содержащей **VI** реакционной смеси щелочью образуется хлористый 2′-карбокси-1,1-диметилизоцианин (**VII**). В аналогичных условиях из **I** получен хлористый, 1,1′-диметил-2′-метилизоцианин (**VIII**). На основании результатов измерения электропроводности полииодидов N-метилхинолиния обсуждается вопрос о диссоциации этих соединений. Смесь 10 *г* хинальдина (**IX**), 50 *мл* CH_3OH и 12 *г* CH_3J кипятят 24 часа, прибавляя по 5 *г* CH_3J каждые 8 час., отгоняют р-ритель и прибавляют эфир; выход **I** 92%, т. пл. 195°. Смесь 2 *г* **I**, 3,5 *г* AgCl и 50 *мл* абс. спирта кипятят 1 час, упаривают фильтрат и прибавляют эфир; получают хлорметилат **IX**, выход 92%, т. пл. 148—149° (из смеси $CHCl_3$ + эф.). Р-р 0,01 моля **I** и 10 *г* CH_3COONa в 50 *мл* воды обрабатывают 0,02 моля J_2 в р-ре KJ и продолжают размешивание еще 0,5 часа; получают **III**, выход 95%, т. пл. 141,5—142° (из CH_3OH); **III** получают также из **I** действием HJ и $NaNO_2$, выход 97%. 0,01 моля **III** в 350 *мл* кипящего спирта обрабатывают в токе N_2 р-ром 5,5 *г* $AgNO_3$ в 15 *мл* воды, охлаждают до 0°, прибавляют избыток NaCl, фильтрат упаривают при 40° в токе N_2, остаток извлекают абс. спиртом, повторяют упаривание и извлечение и добавляют эфир; получают хлорметилат **VI**, выход 45%, т. пл. 148—149° (из смеси $CHCl_3$-эф.); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 245—246° (из 90%-ного сп.). При обработке хлорметилата **VI** р-ром KJ в абс. спирте получен иодметилат **VI**, т. пл. 177—178° (из сп.); фенилгидразон иодметилата **VI** (**X**), т. пл. 244—245° (разл.; из смеси CH_3OH: вода: сп.-1 : 2 : 4). При возгонке **X** (250—280°/0,001 *мм*) отщепляется CH_3J и образуется фенилгидразон **VI**, выход 53%, т. пл. 203—204° (из сп.). К р-ру 1,5 *г* **I** и 0,65 *г* C_6H_5NO в 20 *мл* кипящего спирта прибавляют 0,25 *г* CH_3COONa; получают 1,2 *г* иодида N-метилфенилиминохинальдиния (**XI**), т. пл. 189—190° (из сп.). Смесь 0,44 *г* **XI** и 15 *мл* 1,5 н. HCl взбалтывают до растворения, прибавляют 0,13 *г* $C_6H_5NHNH_2$, извлекают $CHCl_3$ и упаривают вытяжку; получают **X**, выход 70%, т. пл. 244—245° (разл.). Р-р 1,5 *г* хлорметилата **VI** в 10 *мл* 50%-ного спирта обрабатывают 10 *г* KJ в 12 *мл* воды и упаривают в вакууме; получают 1,5 *г* **III**. К р-ру **III** в CH_3OH прибавляют конц. р-р пикрата Li (**XII**) в CH_3OH; получают пикрат N-метилхинальдиния (**XIII**), т. пл. 139° (из CH_3OH); **XIII** получен также взаимодействием **I** с **XII** и **III** с пикратом Ag. К кипяшему р-ру 2 *г* **I** в 50 *мл* спирта прибавляют 2 *г* $AgNO_3$ в 10 *мл* воды и через 1,5 часа — избыток NaCl, отделяют галоидные соли Ag, фильтрат подщелачивают р-ром KOH, осадок промывают водой и кипятят с 50 *мл* спирта; при выпаривании получают **VIII**, выход 87%, т. пл. 214—216° (разл.; после промывания кипящими водой и эфиром и хроматографирования на Al_2O_3 в $CHCl_3$). Аналогично из **III** получают **VII**, выход 33%, т. пл. 268—272° (разл.). К р-ру 0,01 моля **II** в 50 *мл* воды прибавляют за 30 мин. при размешивании 0,1 моля J_2 в р-ре KJ и размешивают еще 2 часа; получают **IV**, выход 100%, т. пл. 140°. При обработке **IV**, как указано выше для получения хлорметилата **VI**, образуется нитрат N-метиллепидиния (**XIV**), т. пл. 169—171° (разл.). Действием **XII** на **XIV**, **IV** и **II** получен пикрат N-метиллепидиния, т. пл. 159° (разл.). К р-ру 0,02 моля **II** в 175 *мл* воды прибавляют за 1 час при ~ 20° 0,065 моля J_2 в р-ре KJ, перемешивают еще 2 часа, фильтруют, промывают водой и эфиром и взбалтывают с сухим эфиром; получают **V**, выход колич., т. пл. 104—104,5° (из хлф.). А. Т.

78162. Реакции органических азидов. Часть III. Синтез фенантридинов взаимодействием флуоренолов-9 с азотистоводородной и серной кислотами и механизм перегруппировки промежуточных азидов. **Аркус, Кумс** (Reactions of organic azides. Part III. The synthesis of phenanthridines by the interaction of fluoren-9-ols with hydrazoic and sulphuric acids, and the mechanism of the rearrangement of the intermediate azides. Arcus C. L., Coombs M. M.), J. Chem. Soc., 1954, Dec. 4319—4329 (англ.)

Реакция HN_3 и H_2SO_4 с 2-нитрофлуоренолом-9 (**I**) ведет к образованию смеси 2-нитрофенантридина (**II**) и 7-нитрофенантридина (**III**). Р-ция 3-нитрофлуоренола-9 (**IV**) с HN_3 и H_2SO_4 приводит к смеси 3-нитрофенантридина (**V**) и 6-нитрофенантридина (**VI**). Последний при восстановлении дает 6-аминофенантридин (**VII**). Из 2-аминофлуоренола-9 (**VIII**), HN_3 и H_2SO_4 образуется одно в-во — 7-аминофенантридин (**IX**). 2-метоксифлуоренол-9 (**X**) при р-ции с HN_3 и H_2SO_4 дает смесь 2-метоксифенантридина (**XI**) и 7-метоксифенантридина (**XII**). Последний при действии HBr (к-ты) превращается в 7-оксифенантридин (**XIII**); аналогично из **XI** образуется 2-оксифенантридин (**XIV**). При взаимодействии 3-метоксифлуоренола-9 (**XV**) с HN_3 и H_2SO_4 получается небольшое кол-во смеси метоксифенантридинов, очевидно, 3- и 6-замещ. изомеров.

При р-ции 2-метилфлуоренола-9 (**XVI**) с HN_3 и H_2SO_4 образуется смесь 2-метилфенантридина (**XVII**) и 7-метилфенантридина (**XVIII**). В то же время из 3-метилфлуоренола-9 (**XIX**), HN_3 и H_2SO_4 получается смесь метилфенантридинов, из которой удается выделить только 3-метилфенантридин (**XX**). 9-фенилфлуоренол-9 (**XXI**) при р-ции с HN_3 и H_2SO_4 дает 9-фенилфенантридин (**XXII**). Из 9-метилфлуоренола-9 (**XXIII**), HN_3 и H_2SO_4 образуется 9-метилфенантридин (**XXIV**) и соединение состава $C_{28}H_{21}N$, вероятно, метилфлуоренилметилфенантридин (**XXV**). 9-бензилфенантридин (**XXVI**) образуется одинаково легко при действии HN_3 и H_2SO_4 как на 9-бензилфлуоренол-9 (**XXVII**), так и на 9-бензилиденфлуорен (**XXVIII**). 9-бензилиден-2-нитрофлуорен не дает фенантридина при р-ции с HN_3 и H_2SO_4. 9-азидо-2-метоксифлуорен (**XXIX**), полученный р-цией 9-хлор-2-метоксифлуорена (**XXX**), с NaN_3, при действии H_2SO_4 превращается в смесь **XI** и **XII**. Нагревание смеси 9-хлор-2-нитрофлуорена (**XXXI**) с NaN_3 в CH_3OH приводит к образованию 9-имино-2-нитрофлуорена (**XXXII**). При кипячении сульфата фенантридиндиазония-7 (**XXXIII**) в CH_3OH образуется фенантридин (**XXXIV**). Нагревание **XXXIII** в водн. среде приводит к образованию смеси небольшого кол-ва **XIII** и, вероятно, азосоединения (**XXXV**) — продукта сочетания **XXXIII** с **XIII**. **XII** и **XIII** при нагревании с HJ (к-той), содержащей J_2, дают 7-окси-2-иодфенантридин (**XXXVI**). Диазотированный 6-аминофенантридин (**XXXVII**) при нагревании в водн. среде дает 6-оксифенантридин (**XXXVIII**) с высоким выходом. При окислении $KMnO_4$ в кислом р-ре **VI** дает 6-нитрофенантридон (**XXXIX**), который при р-ции с $POCl_3$ превращается в 9-хлор-6-нитрофенантридин (**XL**). Для сравнения синтезированы: **V** из 2-формамидо-5-нитродифенила (**XLI**) при нагревании с $SnCl_4$ и $POCl_3$ (аналогичная обработка 2-формамидо-4-нитродифенила (**XLII**) не приводит к ожидаемому продукту — **III**); **II** — при щел. гидролизе сульфогидразида, полученного из 9-хлор-2-нитрофенантридина (**XLIII**) и *n*-толуолсульфогидразида (**XLIV**). Общий метод получения фенантридинов: к суспензии NaN_3 в $CHCl_3$ при 0° прибавляют по каплям H_2SO_4 и перемешивают 10 мин. при 0°. Таким образом готовят два р-ра: А) 1,5 моля NaN_3 и по 15 *мл* $CHCl_3$ и 4 *мл* H_2SO_4 на 1 *г* NaN_3; Б) 1,75 моля NaN_3 и по 4 *мл* $CHCl_3$ и 2,5 *мл* H_2SO_4 на 1 *г* NaN_3. К смеси при 25° и энергичном перемешивании за 1 час прибавляют флуоренол, перемешивают 1 час, выливают на лед (40 *г* на 1 *мл* H_2SO_4), добавляют 2 н. NaOH, получают фенантридины (нитро-, амино- и 9-замещ. фенантридины отделяют фильтрованием, другие фенантридины выделяют экстракцией эф.). 28,7 *г* **I** обрабатывают р-ром А, получают 26 *г* смеси фенантридинов (СФ); при фракционной кристаллизации (ФК) из C_6H_6 получают 11,8 *г* **III**, т. пл. 180° (из бзл.), и 1,1 *г* комплекса **II** и **III** (1 : 1), т. пл. 158—160° (из сп.). К кипящему р-ру 1 *г* **III** в 60 *мл* 2 н. H_2SO_4 прибавляют за 15 мин. 2 *г* $KMnO_4$, получают 0,6 *г* 7-нитрофенантридона (**XLV**), т. пл. 329° (из CH_3COOH). Смесь 0,3 *г* **XLV** и 3 *мл* $POCl_3$ кипятят 4 часа, выливают на лед, получают 0,2 *г* 9-хлор-7-нитрофенантридина (**XLVI**), т. пл. 207—208° (из бзл.). При окислении 1 *г* **III** р-ром $KMnO_4$ получают 0,4 *г* к-ты, т. пл. 255° (разл.). Суспензию 5 *г* **III** и 10 *г* Fe-порошка в 250 *мл* 0,06 н. CH_3COOH кипятят 5 час., получают 3,6 *г* **IX**, т. пл. 202—203° (из водн. CH_3OH). К кипящему р-ру 2,5 *г* **IX** и 3 *мл* $(C_2H_5)_2NC_6H_5$ в 40 *мл* 99%-ного спирта прибавляют 1,5 *мл* C_2H_5OCOCl, кипятят 30 мин., получают 0,75 *г* 7-этоксикарбониламинофенантридина, т. пл. 206—207° (из CH_3OH). Из 5 *г* **IV** и р-ра А получают СФ — 1,6 *г* с т. пл. 185—189° и 2,35 *г* (из хлороформного р-ра) с т. пл. 180—190°; при ФК из C_6H_6 выделяют 3,3 *г* **VI**, т. пл. 194°, и 0,25 *г* **V**, т. пл. 256—259° (из бзл.). При восстановлении 1 *г* **VI** (аналогично **III**) получают 0,75 *г* **VII**, т. пл. 194—195°. Из 9,25 *г* **VIII** в 40 *мл* $CHCl_3$ и р-ра Б после обработки получают **IX**. Из 5 *г* **X** в 10 *мл* $CHCl_3$ и р-ра Б получают СФ, к 6,2 *г* которой в 10 *мл* спирта прибавляют р-р 3,75 *г* $(COOH)_2 \cdot 2\,H_2O$ в 20 *мл* спирта; получают 7,2 *г* смеси кислых оксалатов **XI** и **XII**, т. пл. 169° (из сп.), из которой действием 2 н. NaOH получают 4,45 *г* СФ; при ФК из петр. эфира выделяют 1,95 *г* **XII**, т. пл. 90°, и 0,24 *г* **XI**, т. пл. 57—58°. Р-р 0,5 *г* **XII** в 25 *мл* 48%-ной HBr кипятят 3 часа в токе CO_2, подщелачивают NaOH, нейтрализуют CH_3COOH, получают 0,3 *г* **XIII**, т. пл. 281—282° (из сп.). Аналогично из 0,5 *г* **XI** получают 0,2 *г* **XIV**, т. пл. 245° (из водн. сп.). Из 4,25 *г* **XV** в 15 *мл* $CHCl_3$ и р-ра Б получают 0,23 *г* СФ, т. кип. 130°/0,1 *мм*, т. пл. 70—78°. Из 3,9 *г* **XVI** и р-ра А получают 3,05 *г* СФ, при ФК которой из петр. эфира выделяют **XVIII**, т. пл. 87,5—88°; из более растворимой части через пикрат выделяют **XVII**, т. пл. 80°. Соотношение **XVII** и **XVIII** в исходной СФ равно 53 : 47. Из 1,95 *г* **XIX** и р-ра А получают 1,7 *г* СФ, при ФК которой из петр. эфира выделяют **XX**, выход 80%, т. пл. 89—89,5°; пикрат, т. пл. 271—272° (из диоксана). Из **XXI** в $CHCl_3$ и р-ра А получают **XXII**, выход 94%, т. пл. 106° (из сп.); пикрат, т. пл. 251° (разл.; из CH_3COOH). Из **XXIII** и р-ра А получают **XXIV**, выход 47%, т. пл. 85° (из петр. эф.); пикрат, т. пл. 249° (из диоксана); из р-ра в $CHCl_3$ получают **XXV**, т. пл. 157° (из сп.); пикрат, т. пл. 266—268°. Из 2 *г* **XXVII** в $CHCl_3$ и р-ра А получают **XXVI**, выход 40%, т. кип. 130°/0,4 *мм*, т. пл. 112° (из сп.); пикрат, т. пл. 200—202° (разл.; из C_4H_9OH). Из **XXVIII** и р-ра А получают **XXVI**, выход 49%. Смесь 2 *г* **XXX**, 1 *г* NaN_3 и 15 *мл* CH_3OH кипятят 3 часа, выливают в воду, получают 1,9 *г* **XXIX**, т. пл. 43,5—44,5° (из петр. эф.), застывает и снова плавится при 56—58°. К смеси 2 *мл* 98%-ной H_2SO_4 и 10 *мл* $CHCl_3$ при 25° прибавляют р-р 1 *г* **XXIX** в 5 *мл* $CHCl_3$, обрабатывают, как для **X**, экстрагируют кипящей 1 н. HCl; при ФК из петр. эфира СФ получают **XI** и **XII** в отношении 34 : 66. Смесь 2 *г* **XXXI**, 1 *г* NaN_3 и 40 *мл* CH_3OH кипятят 4 часа, получают 1,4 *г* **XXXII**, т. пл. 209° (из бзл.). Смесь 0,5 *г* **XXXII** и 15 *мл* 12 н. H_2SO_4 кипятят 45 мин., получают 0,5 *г* 2-нитрофлуоренона, т. пл. 222°. К суспензии **XXXIII** (из 2 *г* **IX** и 2 *мл* 98%-ной H_2SO_4 в 40 *мл* 99%-ного сп.) прибавляют при 25° 2 *г* $C_5H_{11}ONO_2$, встряхивают 2,5 часа, осадок промывают спиртом и эфиром, суспендируют в 100 *мл* абс. CH_3OH, кипятят 1 час и выделяют 0,45 *г* **XXXIV**, т. кип. 120°/2 *мм*, т. пл. 103—104°; пикрат, т. пл. 244—245°. Р-р 1,8 *г* **IX** в 20 *мл* 1,5 н. H_2SO_4 диазотируют при 0° р-ром 0,7 *г* $NaNO_2$ в 3 *мл* воды и после нагревания фильтрата (100°) и подщелачивания получают 1,05 *г* **XXXV**, т. пл. 295° (разл.; из CH_3COOH); из нейтрализованного маточного р-ра выделяют в виде хлоргидрата (0,65 *г*) **XIII**. Смесь 0,5 *г* **XII** и 25 *мл* HJ (к-ты), содержащей немного J_2, кипятят 3 часа, получают 0,25 *г* **XXXVI**, т. пл. 235° (из диоксана); аналогично из **XIII** получают **XXXVI**. Р-р 1,7 *г* **XXXVII** в 50 *мл* 4 н. H_2SO_4 диазотируют, как описано выше, кипятят, подщелачивают, нейтрализуют и получают 0,9 *г* **XXXVIII**, т. пл. 271—272° (из сп.). 1 *г* **VI** окисляют $KMnO_4$ (как при получении **XLV**), получают 0,6 *г* **XXXIX**, т. пл. 368°. Из 1 *г* **XXXIX** действием $POCl_3$ (как при получении **XLVI**) получают 0,7 *г* **XL**, т. пл. 218° (из бзл.). 5 *г* 2-амино-5-нитродифенила кипятят 1 час с 50 *мл* 90%-ной HCOOH, получают 3,7 *г* **XLI**, т. пл. 145—146° (из сп.). Р-р 0,9 *г* $SnCl_4$, 2 *г* **XLI**, 10 *мл* $POCl_3$ и 20 *мл* $C_6H_5NO_2$ кипятят 4 часа, получают 0,2 *г* **V**. Из 9,3 *г* 2-амино-4′-нитродифенила получают 6.9 *г* **XLII**, т. пл. 176°. Из 10 *г* 2-нитрофенантридона и $POCl_3$ (аналогично **XLVI**) получают 9,6 *г* **XLIII**, т. пл. 209° (из бзл.). Смесь 2,6 *г* **XLIII**, 2 *г* **XLIV** и 135 *г* $CHCl_3$ кипятят 21 час, получают 0,5 *г* **II**. Предыдущую часть см. РЖХим, 1954, 35777. Г. Ш.

78163. Реакции органических азидов. Часть IV. Превращение 9-алкилфлуоренолов-9 в 9-алкилфенантридины. **Аркус, Лаккен** (Reactions of organic azides.

ХИМ

Part IV. The conversion of 9-alkylfluoren-9-ols into 9-alkylphenanthridines. Arcus C. L., Lucken E. A.), J. Chem. Soc., 1955, May, 1634—1636 (англ.)

Из флуоренона (**I**) взаимодействием с C_2H_5MgBr (**II**), *изо*-C_3H_7MgBr (**III**) и *трет*-C_4H_9MgCl (**IV**) получены соответственно 9-этил-(**Va**), 9-*изо*-пропил-(**Vб**) и 9-*трет*-бутилфлуоренол-9 (**Vв**), которые действием HN_3 переведены в соответствующие 9-алкилфенантридины (**VIa, б, в**). При синтезе **VIв** удалось выделить промежуточно образующийся 9-азидо-9-*трет*-бутилфлуорен (**VII**). Приведены некоторые соображения по механизму описанных превращений. К р-ру **II** (из 1,92 *г* Mg, 5,8 *мл* C_2H_5Br и 70 *мл* эфира) добавляют за 1 час 11,2 *г* **I** в 25 *мл* C_6H_6 + 25 *мл* эфира, кипятят 1 час, выливают на смесь NH_4Cl со льдом, добавляют 200 *мл* C_6H_6 и выделяют 7,4 *г* **Va**, т. пл. 101° (из петр. эф.). Аналогично из 10,8 *г* **I** и **III** (2,1 *г* Mg, 7,4 *мл* *изо*-C_3H_7Br) получают 6,1 *г* **Vб**, т. пл. 127° (из петр. эф.) и из 18 *г* **I** и **IV** (4,6 *г* Mg, 21,8 *мл* *трет*-C_4H_9Cl)—4 *г* **Vв**, т. пл. 96° (из петр. эф.). К суспензии 2 *г* NaN_3 в 20 *мл* $CHCl_3$ при 0° добавляют за 30 мин. 8 *мл* 97%-ной H_2SO_4 и при 25° за 75 мин.— р-р 4,2 **Va** в 10 *мл* $CHCl_3$, перемешивают 1 час, выливают в 300 *мл* холодной воды, хлороформный слой извлекают разб. HCl и вытяжку присоединяют к водн. слою; водн. р-р подщелачивают NaOH и осадок извлекают эфиром, выход **VIa** 3,58 *г*, т. пл. 55,5° (из ацетона), пикрат, т. пл. 211° (разл., из диоксана). По той же методике из 4,48 *г* **Vб** в 25 *мл* $CHCl_3$ получают 3,47 *г* **VIб**, т. пл. 55° (из водн. сп.), пикрат, т. пл. 206° (разл., из диоксана). 2,4 *г* **Vв** добавляют при 25° в течение 45 мин. к р-ру $HN_3 + H_2SO_4$ из 1 *г* NaN_3, 4 *мл* H_2SO_4 и 15 *мл* $CHCl_3$, смесь перемешивают 1,5 часа, $CHCl_3$ декантируют и извлекают 10 н. H_2SO_4 кислотные слои объединяют, разбавляют водой, подщелачивают и эфиром извлекают 1,58 *г* основания, из которого при перегонке (т. кип. $>250°/5$ *мм*) выделяют **VIв**, т. пл. 74° (из сп.), пикрат, т. пл. 212° (разл., из диоксана); при упаривании хлороформного слоя выделяют 0,5 *г* **VII**, т. пл. 69° (из ацетона).

С. Г.

78164. Азасоединения. XI. Синтез азасоединения, подобного индантреновому оливково-зеленому В. Йокотэ, Судзуки, Кобаяси. XII. Синтез 8-бензоиламино-1-азаантрахинона. Йокотэ, Идэ (アザ化合物に關する研究. 第11報. インダンスレン. オリーブグリーン B の窒素同構體の合成. 構手正夫, 鈴木一成, 小林誠之助. 第12報. 8-ベンゾイルアミノ-1-アザアントラキノンの合成に關する研究. 構手正夫, 井出道明), 工業化學雜誌, Korë кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem., Sec., 1954, 57, № 1, 52—53; № 2, 137—138 (япон.)

Сообщение XI. При конденсации 1 моля 8-аминоазаантрахинона, т. пл. 265°, с 1,4 моля 3-бромбензантрона, т. пл. 167°, образуется 0,27 *г* в-ва, не растворимого в *o*-дихлорбензоле (**I**). При сплавлении этого в-ва с фенолом и щелочью получено 0,051 *г* серовато-оливкового в-ва, содержащего темносиний краситель, слабо растворимый в **I**, и серый краситель, не растворимый в **I**. Первый компонент дает спектрофотометрич. кривую, аналогичную таковой у индантренового оливково-зеленого В, и очевидно, является его азапроизводным (**II**).

Сообщение XII. 0,5 *г* 8-амино-1-азаантрахинона (**III**), т. пл. 258°, и 0,7 *г* C_6H_5COCl нагревают в 10 *г* $C_6H_5NO_2$ при 140° 1 час; получают 8-бензамидо-1-азаантрахинон (**IV**), выход 70%, т. пл. 281° (из сп.). Хлопок и ацетатный шелк окрашиваются **IV** при кубовом крашении в желтый цвет. Р-ры **IV** и 1-бензамидоантрахинона имеют почти одинаковые спектры поглощения, с $\lambda_{макс} \sim 4200$ А. При конденсации 1 моля 1-аминоантрахинона, т. пл. 255,5°, с 1 молем 2-бромбензонафтенона (**V**), т. пл. 148°, в присутствии безводн. $NaOOCCH_3$, $CuCl_2$ и нафталина в течение 12 час. при 200—215° образуется 1-(1-оксо-1H-бензонафтен-2-иламино)-антрахинон (**VI**), выход 80—90% (60—70% после очистки в *o*-дихлорбензоле), окрашенный в H_2SO_4 в темный зеленовато-желтый цвет и красящий хлопок в оранжево-желтый цвет. При аналогичной конденсации 1 моля **III** и 1 моля **V** образуется небольшое кол-во 9-(1-оксо-1H-бензонафтен-2-иламино)-бензо-[d]-хинолин-5,10-диона (**VII**), который окрашен в H_2SO_4 в коричневый цвет и красит хлопок в серый цвет. Спектры **VI** и **VII** почти идентичны, $\lambda_{макс} \sim 5300—5400$ А. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 58080.

Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 3, 2075, № 16, 10950.

Katsuya Inouye.

78165. Органические пигменты. V. Производные 1-фенил-3-метилпиразолона-5. Коикэ, Судзуки, Танакадатэ, Иида, Окава. VI. Синтез пиразолоновых красных. Коикэ, Судзуки, Танакадатэ, Иида. VII. Окраска производных ди-(нитрофенил)-амина. Коикэ, Иида. VIII. Роль примесей в исходном сырье при синтезе хлорфенилазонафтола. Коикэ, Судзуки, Танакадатэ, Кувабара. IX. Получение пигментов из медного комплекса фталоцианина. Коикэ, Яги. (有機顔料に關する研究. 第5報, 有機顔料に關する研究. 小池榮二, 鈴木茂, 田中館イホ, 飯田博子, 大川勝昭. 第6報. ピラゾロンレッド類の合成. 小池榮二, 鈴木茂, 田中館イホ, 飯田博子. 第7報. ジニトロジフェニルアミン誘導體の色について. 小池榮二, 飯田博子. 第8報. クロルフェニルアゾナフトール顔料における原料純度の影響. 小池榮二, 鈴木茂, 田中館イホ, 桑原仁太郎. 第9報. 銅フタロシアニンの顔料化について. 1. 小池榮二. 八木忠翁), 工業化學雜誌, Korë кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 1954, 57, № 5, 411—414; № 6, 452—455; № 8, 546—550, 550—552, 552—555 (япон.)

Сообщение V. 3,3′-дихлорбензидин тетразотируют и сочетают с 1-фенил-3-метилпиразолоном-5 в светопрочный оранжевый пигмент. При введении NO_2-группы в параположении окраска сдвигается в сторону красной и при введении групп OCH_3, CH_3, Cl и SO_3Na — в сторону желтой (прогрессивно, в порядке приведенного перечисления). Светопрочность этих оранжевых пигментов изменяется аналогично светопрочностибензидиновых желтых.

Сообщение VI. 3,3′-дихлорбензидинтетразотируют и сочетают с 1-фенил-3-(карбоксиэтил)-пиразолоном-5 в свето- и маслопрочный красный пигмент. Введение заместителей в пиразолоновый цикл влияет на окраску более сильно, чем введение их в фенильный радикал красителя. Светопрочность возрастает с увеличением разницы электронного расстояния на 2 сторонах азомостика.

Chem. Abstrs, 1954, № 18, 11079. J. G. Ioshioka.

Сообщение VII. Произведены спектрофотометрич. определения окраски 24 очищ. производных ди-(нитрофенил)-амина, взятых в виде сухого порошка, 1%-ного р-ра в пиридине и окрашенного вискозного волокна. Показано, что окраски описанных выше состояний качественно соответствуют окраскам очень тонкого, среднего и толстого слоев р-ра. Длина волны, соответствующая наибольшему поглощению света, для р-ра увеличивается прямо пропорционально уменьшению его прозрачности. Обратные отношения наблюдаются между длиной волны, соответствующей наибольшему поглощению, и показателем отражения для порошка и окрашенной вискозы. Исследована также устойчивость красителей по отношению к солнечному свету.

Сообщение VIII. Спектрофотографически и определением показателя отражения изучено влияние примеси нафтола-1 (**I**) в нафтоле-2 и *o*-хлоранилина (**II**) в *n*-хлоранилине на цвет полученного из них пигмента. Установлено, что максим. содержание **I** и **II**, не влияющее на чистоту цвета пигмента, составляет ~ 0,1 и 0,5% соответственно.

Сообщение IX. Найдено, что наилучшими условиями для получения этих пигментов являются следующие: Cu-фталоцианин растворяют в 8 ч. 92,4%-ной H_2SO_4 и возможно большем кол-ве воды. Размешивают, фильтруют и несколько раз промывают. Сообщение IV см. РЖХим, 1956, 68304.

Chem. Abstrs, 1955, № 10, 7260, 7261. Katsuya Inouye.

78166. Реакции производных гидразина. III. 3-арилпиразолины. Кост А. Н., Ершов В. В., Вестн. Моск. ун-та, 1955, № 12, 115—117

Показано, что при постепенном внесении хлоргидратов β-диэтиламинопропиофенонов $(C_2H_5)_2NCH_2CH_2COR \cdot HCl$ (I) в избыток N_2H_4 и щелочи в водн. CH_3OH образуются с хорошими выходами 3-арилпиразолины $CH_2CH_2C(R)=N$—NH (II). Если I вводить быстро, побочно получаются гидразоны пиразолилкетонов $CH_2CH_2C(R)=NNCH_2CH_2C$-$(R)=NNH_2$(III). II неустойчивы на воздухе, но сохраняются под водой; вызывают полимеризацию акрилонитрила, стирола, метилметакрилата. Исходные I получены кипячением 4—6 час. соответствующих кетонов с параформом и $(C_2H_5)_2NH \cdot HCl$ в спирте. Р-р 19 *г* I ($R=C_6H_5$) в 50 *мл* CH_3OH за 15—20 мин. прибавляли к 8 *мл* 40%-ного NaOH, 18 *мл* $N_2H_4 \cdot H_2O$ и 50 *мл* CH_3OH. После кипячения (3 часа) получен II ($R=C_6H_5$), выход 89%, т. кип. 130°/5 *мм*, т. пл. 44°. Аналогично получены другие II и побочно III (приведены последовательно R, выход в % и т. пл. в °С исходного I, выход в % II, т. пл. в °С для II, его нитрозопроизводного и III): 4-$CH_3C_6H_4$, 60, 110, 93, 77—80, 130 (из CH_3OH-ацетона), 126—127 (из сп.); 4-$CH_3OC_6H_4$, 75,6, 119, 86, 94—98, 169 (из CH_3OH-ацетона), 160—161 (из сп.); 4-изо-$C_3H_7C_6H_4$, 64,7, 138, 74,5,—, т. кип. 151°/4 *мм*, 136—137 (из CH_3OH), 106 (из сп.). Сообщение II см. РЖХим, 1956, 74942. А. К.

78167. Синтез и расщепление семикарбазонов некоторых оснований Манниха. Цзи Жу-юнь (The preparation and degradation of some Mannich base semicarbazones. Kyi Zu-Joong), 中國科學, Чжунго кэсюэ, Acta sci. sinica, 1955, **4**, № 2, 297—306 (англ.); 化學學報 Хуасюэ сюэбао, Acta chim. sinica, 1954, **20**, № 2, 118—127 (кит.; рез. англ.)

С целью изучения фармалогич. свойств получены семикарбазоны (СК) следующих оснований Манниха: 4-диметиламино-3-фенилбутанона-2 (I), 4-пиперидино-3-фенилбутанона-2 (II), 4-морфолино-3-фенилбутанона-2 (III), 4-диметиламино-1,3-дифенилбутанона-2 (IV). Показано, что в шел. среде IV и 4-диэтиламино-1,3-дифенилбутанон-2 (V) дают с $NH_2CONHNH_2$ (VI) СК 1,3-дифенил-4-семикарбазидобутанона-2 (VII). Для всех СК, кроме СК III, действием избытка CH_3J в спирте или $CHCl_3$ получены иодметилаты (ИМСК): ИМСК I, выход 76%, т. пл. 202—204° (из CH_3OH-сп.); ИМСК II, 72%, 144—146° (разл., из CH_3OH); ИМСК IV, 94,5%, 226,5—228° (из 90%-ного сп.). Показано, что ИМСК I и ИМСК II при нагревании со щелочью (60—70°, 1 час, 5%-ный водн. р-р NaOH, спирт. р-р KOH или CH_3ONa в CH_3OH) разлагаются, образуя СК 3-фенилбутен-3-она-2 (VIII), выход ∽ 90%, т. пл. 236—238° (из сп.). Действие щелочи на ИМСК IV приводит к СК 1,3-дифенилбутен-3-она-2 (IX), выход 76,5%, т. пл. 148—149° (из сп.). Образования циклич. соединений не наблюдалось. Строение непредельных СК подтверждено УФ-спектрами с полосой ∽ 260 *мμ*, характерной для семикарбазонов винилкетонов. Для сравнения приведены УФ-спектры СК насыщ. кетонов: CH_3C-$(=NNHCONH_2)CH(C_6H_5)CH_3$, т. пл. 172—173°, $C_6H_5CH_2C$-$(=NNHCONH_2)CH(C_6H_5)C_2H_5$, т. пл. 144—145°. Показано, что конц. H_2SO_4 не вызывает циклизации VIII. Найдено, что IV·HCl при нагревании с CH_3COONa в 80%-ном спирте расщепляется, образуя дибензилкетон, выход 32%, т. кип. 120—125°/0,05 *мм*, т. пл. 34—35° (из петр. эф.); оксим, т. пл. 122—123° (из CH_3OH); СК, т. пл. 140—141°. В то же время ИМ IV под действием щелочи образует IX, который сразу димеризуется в соответствующий дигидропиран (X), выделенный в виде своего оксима. Найдено, что I под действием CH_3COONa не образует кетона, но дает 2-ацетил-2,3-дигидро-6-метил-2,5-дифенилпиран (XI). Взаимодействием IV, 4-диметиламино-1,1-дифенилбутанона-2 (XII) и 3-пиперидино-1,2-дифенилпропанона-1 (XIII) с фенилгидразином (XIV) получены соответствующие пиразолины и изучены их УФ-спектры: 3-бензил-1,4-дифенил-Δ^2-пиразолин (XV); 3-дифенилметил-1-фенил-Δ^2-пиразолин (XVI), 1, 3, 4-трифенил-Δ^2-пиразолин (XVII). Взаимодействием 23 *г* I·HCl с 22 *г* VI·HCl в 100 *мл* воды (60—70°, 2 часа, pH 3—4 с помощью периодич. прибавления 10%-ного KOH) получают СК I, выход 64%, т. пл. 147—148° (из этилацетата). Тем же способом из 18 *г* II·HCl и 13 *г* VI·HCl получают СК II, выход 62,5%, т. пл. 149—151° (из сп.). Из 28,5 *г* III·HCl, 22 *г* VI·HCl и 25 *мл* пиридина в 150 *мл* 80%-ного спирта (кипячение 1 час) синтезируют СК III, выход 20%, т. пл. 184—186° (из CH_3OH). Из 6 *г* IV·HCl и 4,4 *г* VI·HCl в 50 *мл* воды (60—70°, 2 часа, pH 3—4) получают СК IV, выход 23%, т. пл. 102—104° (из сп.). Кипятят 0,04 моля VI·HCl и 0,06 моля $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ в 60 *мл* CH_3OH (5 мин.). Полученный р-р 2 часа кипятят с 0,02 моля IV·HCl и получают VII, выход 44%, т. пл. 188—189° (из CH_3OH). 0,5 *г* VII получают также из 1 *г* V·HCl. Взаимодействием 30 *г* ИМ IV с 12 *г* NaOH в 300 *мл* воды (20°, 0,5 часа) получают 4,1 *г* маслообразного продукта, т. кип. 115—118°/0,005 *мм*, который быстро димеризуется. При кипячении исходного непредельного кетона или его димера с $NH_2OH \cdot HCl$ и CH_3COONa в 70%-ном спирте (1,5 часа) образуется оксим X, т. пл. 166—167° (из сп.-этилацетата), который образуется аналогично ИМ III. Кипячением (3 часа) 16 *г* I·HCl и 19 *г* $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ в 120 *мл* 75%-ного спирта получают XI, выход 38%, т. кип. 130—140°/0,03 *мм*, т. пл. 77,5—78,5° (из петр. эф.). Кипячением (6 час.) р-ра, полученного из 4,5 *г* IV·HCl и NaOH, с 3 *мл* XIV в 15 *мл* CH_3COOH и 15 *мл* спирта синтезируют XV, выход 23,5%, т. пл. 108—110° (из сп.). Также из 4,5 *г* XII·HCl получают XVI, выход 32%, т. пл. 127—127,5° (из сп.-этилацетата), а из 3,1 *г* XIII—XVII, выход 31%, т. пл. 211—213° (из этилацетата). УФ-спектры полученных пиразолинов сняты в спирт. р-рах. Н. В.

78168. Синтез производных пиридазина. IV. Продукты окисления серусодержащих соединений пиридазина. Такахаяси (ピリダヂン誘導體の合成. 第4報. 含硫化合物の酸化成績體について. 高林昇). 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1955, **75**, № 10, 1245—1248 (япон.; рез. англ.)

Проведено окисление 3-хлор-4 (или 5)-R-6-SR′-пиридазинов (I) в различных условиях. Из I (R′=алкил) получены два изомера сульфоксидов. Далее приводятся: R, R′, т. пл. исходного в-ва в °С, окислитель, его кол-во в молях, среда, т-ра р-ции в °С и время в час., продукт р-ции и его т. пл. в °С: H, H, 138 (разл.), $FeCl_3$, 10, вода, 80, 0,5 (или $KMnO_4$, 1,5, CH_3COOH, ∼20, 0,25), дисульфид, 157,5 (с $KMnO_4$ в воде при 90° р-ция не идет); с избытком дымящей HNO_3 при 80° за 0,25 часа получают сульфокислоту, 249 (разл.); H, CH_3, 104, $KMnO_4$, 1,5,5 н. H_2SO_4, ∼20°, 0,25, сульфон, 114, $KMnO_4$, 1,5, CH_3COOH, 90, 1, сульфоксид, 73, H_2O_2, 1, 1, 40%-ная CH_3COOH, 30, 3, сульфоксид, 198; H, C_2H_5, 65, H_2O_2, 1,1, 40%-ная H_2O_2, 90, 3, сульфоксид, 144 (с $KMnO_4$ в 5 н. H_2SO_4 р-ция не идет); H, аллил, 66, $KMnO_4$, 1,5, 5 н. H_2SO_4, ∼20°, 0,25, р-ция не идет; CH_3, H, 147 (разл.), в предыдущих условиях или в дымящей HNO_3 при 90° р-ция не идет; CH_3, CH_3, 98,5, $KMnO_4$, 1, 2, 5 н. H_2SO_4, 0, 0,25, сульфон, 126 (с 30%-ной H_2O_2 р-ция не идет); CH_3, C_2H_5, 88, H_2O_2, 1,1, 40%-ная CH_3COOH, 90, 3 (или избыток 61%-ной HNO_3, 90, 2), сульфоксид, 168, с $KMnO_4$ в 5 н. H_2SO_4 р-ция не идет; CH_3, аллил, 81,5, $KMnO_4$, 1,2, 5 н. H_2SO_4, 0,0,25, сульфон, 146. Сообщение III см. РЖХим, 1956, 74969. Т. А.

78169. Ультрафиолетовое облучение пиримидиновых производных. Мур, Томпсон (Ultraviolet irradiation of pyrimidine derivatives. Moore A. M., Thomson C. H.), Science, 1955, **122**, № 3170, 594—595 (англ.)

Проводилось облучение светом 254 *мμ* водн. 0,2 *М* р-ров урацила (**I**), 1,3-диметил-**I** (**II**) и уридиловой к-ты (**III**), наблюдалось исчезновение в УФ-спектрах выделенных продуктов из **I**—**III** максимума поглощения, соответствующего двойной связи 5 : 6 пиримидинового кольца (265 *мμ*). Сопоставляя хим. свойства, данные ИК-спектра (OH-группа 2,89 μ) и анализа продукта р-ции из **II**, т. пл. 102° (хроматография в хлф. на Al_2O_3; из хлф-гексана), авторы делают вывод, что фотореакция сводится к присоединению молекулы воды по 5 : 6 двойной связи с образованием 6- или 5-окси-1,3-диметилгидро-**I** (**IV**). Последний под действием щелочи (pH 10) или к-ты (pH 1) вновь дает **II**. Попытки синтеза **IV** восстановлением 6-окси-5,5-дибром-1,3-диметилгидро-**I** были неуспешны. Л. П.

78170. Синтезы гетероциклических пигментов. III. Синтез 2,3-диметил-5,8-диоксихиноксалина и влияние света на каталитическое гидрирование. Каваи, Танака, Итикава (異節環狀色素の合成 . 第 3 報. 2,3 −ジメチル 5,8 ジオキシキノキザリンの合成及び接觸還元に對する光の影響について. 川合眞一, 田中早苗, 市川淨), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., 1954, **75**, № 1, 40—43 (япон.)

К 2 *г* 2,3-$(NH_2)_2$-1,4-$(OCH_3)_2$-C_6H_2 прибавляют по каплям 1,5 *мл* $CH_3COCOCH_3$ в 50 *мл* спирта, нагревают 10 мин., получают 2,3-диметил-5,8-диметоксихиноксалин (**I**), выход 2,2 *г*, т. пл. 170° (из петр. эф.). 0,5 *г* **I**, 50 *мл* C_6H_5Cl и 1,5 *г* $AlCl_3$ нагревают 2 часа при ∼ 100°, выливают в смесь льда и HCl (к-ты), отгоняют с паром, остаток извлекают C_6H_6, кристаллизуют из C_6H_6; получают 0,2 *г* 2,3-диметил-5,8-диоксихиноксалина. 2,3-дифенил-5,8-диоксихиноксалин (**II**) при гидрировании над Pt в спирте (с освещением или без него) поглощает 1 моль H_2, но после обработки регенерируется **II**. Каталитич. гидрирование 2,3-дифенил-5,8-диметоксихиноксалина (**III**) и 10,13-диокси-и 10,13-диметоксидибензо-[a,c]-феназина дает аналогичные результаты. Ацетилирование **III** немедленно после гидрирования с Pt в CH_3COOH или восстановления Na в *изо*-$C_5H_{11}OH$, или редуктивное ацетилирование с Zn и $(CH_3CO)_2O$ приводят к 1,4-диацетил-2,3-дифенил-5,8-диметокси-1,2,3,4-тетрагидрохиноксалину. При гидрировании в спирте без освещения 2,3-дифенилхиноксалиндион-5,8 (**IV**) поглощает 2 моля H_2; при обработке образуется **II**. Однако при гидрировании 0,2 *г* **IV** с освещением потребляется 2 моля H_2, и при последующем ацетилировании в атмосфере H_2 получают 0,1 *г* соединения с т. пл. 245—247°, соответствующего окта- или гексагидротетраацетату **IV**. Из маточного р-ра от ацетата выделяют соединение с т. пл. 114—116°, соответствующее гексагидропроизводному **IV**. Сообщение II см. J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., 1950, **71**, 524.

Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 15, 10314. Koji Nakanishi

78171. Исследование семихинонов группы хиноксалина. Курти, Локки (Ricerche sui semichinoni del gruppo della chinosscalina. Curti Renato, Locchi Stelio), Ann. chimica, 1955, **45**, № 12, 1244—1252 (итал.)

Исследовано полярографич. поведение хиноксалина (**I**) диметилхиноксалина (**II**), диметилбензохиноксалина (**III**), тетрагидрофеназина (**IV**) и тетрагидробензофеназина (**V**) в сильнокислых средах (pH 0,57—4,16): H_2SO_4 - K_2SO_4, H_2SO_4-цитрат, смесь по Бриттону — Робинсону. При pH выше 3 **I** — **V** образуют одну двухэлектронную волну; в области pH ниже 3 образуются семихиноны (приведены графики зависимости $E_{1/2}$ (pH для **I** — **V** и полярограммы для **I**). На основании результатов полярографич. исследования по ранее разработанному потенциостатич. методу (Ricerca Sci., 1954, **24**, 2053) при плотности тока 5 *ма/см²* и потенциале — 250—340 *мв* **I** — **III** восстановлены до соответствующих семихинонов (контроль за процессом восстановления спектрофотометрич.; приведены спектрофотометрич. кривые восстановления **I**). Семихинон **I**, осаждающийся в условиях восстановления в виде порошка, имеет состав $(C_8N_2H_7)_2 \cdot H_2SO$, $\chi_{мол}$ 1280·10⁻⁶; χ — 0,494·10⁻⁶. Семихинон **I** устойчив в сухом виде, при пропускании воздуха через водн. суспензию семихинона **I** образуется в-во $(C_8H_5N_2)_{2n}$, т. пл. 278° (из CH_3COOH). Определение χ водно-ацетонового р-ра **I** при неполном восстановлении (коричнево-зеленая окраска) указывает на содержание 20—25% свободных радикалов. **II** обнаруживает до 40% свободных радикалов. Л. Я.

78172. Идентичность некоторых 5-замещенных 1,2,4-триазолонов. Маутнер, Камлер (The identity of some 5-substituted 1,2,4-triazolones. Mauther Henry G., Kumler W. D.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 15, 4076—4078 (англ.)

При р-циях семикарбазонов α-кетокислот с J_2 и NaOH (Bougault, Popovici, Cr. Akad. sci., 1929, **189**, 188), с одной стороны, и при обработке гидразидов к-т CNBr в присутствии $KHCO_3$, с другой (Gehlen, Liebigs Ann. Chem., 1949, **563**, 185), получены идентичные в-ва, причем первые авторы приписали им строение 5-замещ. 1,2,4-Δ^4-триазолонов R—C=NCONHNH (**I**) (C и концевой NH соединены связью), а второй считал их гидразидами N^β-цианокислот RCONHNHCN (**II**). В настоящей работе установлено, что правильной является ф-ла **I**. Для подтверждения строения **I** получены по методу Гелена 5-метил-**I** (**Ia**) (выход 55%) и 5-фенил-**I** (**Iб**) (выход 92%). Найдено, что **Ia** и **Iб** являются слабыми основаниями и константа диссоциации K_b для **Ia** 2,3·10⁻¹², что совпадает с K_b для 1, 2, 4-триазола, кроме того строение **I** подтверждается спектрами поглощения в ИК и УФ. Установлено также, что в-во, полученное ранее (Girard, C. r. Acad. sci., 1941, **212**, 547) при действии горячей щелочи на **Ia**, в действительности является 5-метил-1,2,4-Δ^5-триазолоном (**III**). Такое строение подтверждается способностью **III** давать ди-Ag-соли, отсутствием окраски с $FeCl_3$, константой диссоциации K_a 3,7·10⁻¹⁰ и спектрами поглощения **III** в УФ и ИК. Обсуждается механизм образования **I** при р-ции Гелена. При этом предполагается, что в первую очередь получаются неустойчивые **II**, которые циклизуются в **I**, минуя стадию образования 1-ацилсемикарбазидов, так как последние не циклизуются в **I** в присутствии $NaHCO_3$, а в случае бензоильного производного даже с NaOH на холоду. Р.

78173. Синтезы органических флуоресцирующих соединений. XXIV. Синтез 6′, 6′′-замещенной 9-карбоксиметил-3,6-*бис*- [(4′-окси-2′-S-триазил) амино]-карбазолдисульфоновой-4,4 кислоты. XXV. Синтезы 9-карбоксиметил-3,6-*бис*-(4,6-дизамещенных-2-*симм*-триазиламино)-карбазолдисульфокислот. Йосида, Като, Ода (有機螢光物質の合成に關する研究. 第 24 報. 9-カルボキシメチル- 3,6-ビス (4-ヒドロキシ-6-置換-2-s-トリアジルアミノ)カルバゾールジスルホン酸の合成. 第 25 報. 9-カルボキシメチル-3,6- ビス(4,6 - ジ置換 -2-s-トリアジルア▫ノ)カルボゾールジスルホン酸の合成. 吉田善一 , 加藤嘉文 , 小田良平) , 工業化學雜誌, Коге кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 1953, **56**, № 5, 346—348; № 6, 411—413 (япон.)

Сообщение XXIV. 0,01 моля 9-карбоксиметил-3,6-диаминокарбазолдисульфоновой-4,4 к-ты (**I**) обрабатывают при 0° и pH 6,5 0,02 моля цианурхлорида, фильтруют, полученную жидкость обрабатывают 2,5 часа различными аминами (обычно 0,02 моля) при 35—40° и pH 6,5 перемешивают 2 часа при 90°, высаливают, фильтруют, промывают водой, перекристаллизовывают. Получены следующие 6′, 6′′-замещ. производные **I** (приводятся заме-

стители в положении 6′ и 6″): $(CH_3)_2N$, $(C_2H_5)_2N$, $HO(CH_2)_2NH$, C_6H_5NH, *n*-$NaSO_3C_6H_4NH$, *o*-$NaOOCC_6H_4NH$, *n*-$NaOOCC_6H_4NH$, *o*-$CH_3C_6H_4NH$, *o*-$CH_3OC_6H_4NH$, *n*-$CH_3OC_6H_4NH$. Интенсивность флуоресценции этих соединений (синяя до синевато-фиолетовой) при освещении Hg-лампой сильнее, чем у производного 3,6-диаминокарбазолдисульфоновой-4,4 к-ты, описанного в сообщении XXIII, РЖХим, 1956, 74943.

Сообщение XXV. Соединения А, в которых X = $N(CH_3)_2$, $N(C_2H_5)_2$, $NH(CH_2)_2OH$, NHC_6H_5, $NHC_6H_4CH_3$-*o*, $NHC_6H_4CH_3$-*n*, получены взаимодействием карбоксиметил-3,6-диаминокарбазолдисульфокислоты (**I**) с хлористым циануром (**II**) с последующим замещением 2 атомов Cl триазиновой группы на алифатич. или ароматич. амины. Для повышения чистоты соответствующих промежуточных соединений титруют ацетоновым р-ром **II** при 0°. Исследована интенсивность флуоресценции полученных соединений под действием УФ-излучения как в твердом состоянии, так и в р-рах конц-ии 0,1 и 0,01%. Все соединения имеют флуоресценцию от синей до сине-фиолетовой с интенсивностью от средней до сильной. Приведена структурная интерпретация наблюденной флуоресценции.

Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 18, 10748; 1955, **49**, № 10, 6910. Inouye Katsuya.

78174. Синтез солей 5-(1′, 3′-диметилбензимидазолий-2′)-2,3-диарилтетразолия. Действие щелочей. Валь (Synthèse des sels de (diméthyl-1′,3′-benzimidazolium-2′)-5 diaryl-2.3 tétrazolium. Action des alcalis. Wahl Henri), C. r. Acad. sci., 1955, **241**, № 25, 1949—1951 (франц.)

При окислении 2-(*бис*-фенилазо)-метилен-1,3-диметилбензимидазолина (**I**) (см. РЖХим, 1956, 29035, 39598) выделен диперхлорат 5-(1′, 3′-диметилбензимидазолий-2′)-2,3-дифенилтетразолия (**II**), т. пл. 316—317°. **II** превращается в **I** при восстановлении аскорбиновой к-той в нейтр. среде. Аналогично **II** получен диперхлорат 5-(1′, 3′-диметилбензимидазолий-2′)-2,3-ди-*n*-хлорфенилтетразолия (**III**), т. пл. 310°. При действии спирт. NaOH на **II** (~100°) получен дифенилформазан, т. пл. 117—118° (из водн. CH_3OH); хлоргидрат, т. пл. 163°, и 1,3-диметилбензимидазолон (**IV**), т. пл. 113° (безводн.). Аналогично из **III** получают **IV** и ди-*n*-хлорфенилформазан, т. пл. 123—124°. Предложен возможный механизм расщепления **II** и **III** в щел. среде. А. Г.

78175. Исследования в области стереохимии. Водная часть. Сихер. I. Стерический ход катализованной кислотами циклизации N-тиобензоильных производных 1,2-аминоспиртов. Новая стереоспецифическая реакция. Фаркаш, Сихер (Stereochemické studie. Úvodní poznámky. Sicher Jiří. I Sterický průběch kysele katalysované Cyklisace N-thiobensoylderivátů 1,2-aminoalkoholů: nová stereospecifická reakce. Farkaš Jiří, Sicher Jiří), Chem. listy, 1955, **49**, № 9, 1318—1319, 1320—1329 (чеш.); Сб. чехосл. хим. работ, 1955, **20**, № 6, 1389—1390, 1391—1401 (англ.; рез. русс.)

В процессе изучения влияния замены ацильной группы на тиоацильную в N-ацил-1,2-аминоспиртах на ход стереоспецифич. катализуемой к-тами р-ции миграции ацильной группы от N к O (Fodor G., Kiss J., J. Chem. Soc., 1951, 1858) проведена циклизация RCH(OH)CH—$(NHCSC_6H_5)$R′: R = R′ = CH_3, *трео* (**I**), *эритро* (**II**); R = C_6H_5, R′ = CH_3, *трео* (**III**), *эритро* (**IV**); R = CH_3, R′= C_6H_5, *трео* (V), *эритро* (VI); R = C_6H_5, R′= $COOC_2H_5$, *трео* (**VII**), *эритро* (**VIII**); R = R′ = C_6H_5, *трео* (**IX**), *эритро* (X); R = C_6H_{11}; R′ = CH_3, *эритро* (**XI**); R = CH_3, R′=C_6H_{11}, *эритро* (**XII**) под влиянием спирт. HCl при 100°. *Трео*-эпимеры (**I, III, V, VII, IX**) циклизуются с сохранением конфигурации, образуя *транс*-Δ^2-оксазолины, которые переходят (в случае **III, V, VII** и **IX**) в соответствующие *трео*-O-ацильные производные 1,2-аминоспиртов. *Эритро*-эпимеры (**II, IV, VI, VIII, X, XI** и **XII**) в отличие от *трео*-эпимеров и N-ацил-1,2-аминоспиртов образуют *транс*-Δ^2-тиазолины с изменением конфигурации и лишь в меньшей мере (20—40%) — *цис*-Δ^2-оксазолины с сохранением конфигурации. Разница в поведении *эритро*- и *трео*-эпимеров объяснена тем, что механизм р-ции циклизации эпимеров различный. В случае *трео*-эпимеров промежуточно образующийся 2-меркаптооксазолидин может стабилизоваться двумя способами: подобно как в случае N-ацильных производных (см. ссылку выше) с образованием хлоргидратов O-тионовых эфиров или отщепление H_2S и образованием Δ^2 оказолинов. В случае *эритро*-эпимеров помимо вышеописанного хода процесса может осуществляться циклизация по схеме:

эритро → *транс*

N-тиобензильные производные аминоспиртов получены: 1) 0,01 моля 1.2-аминоспирта, 10 *мл* пиридина и 0,011 моля тиобензоилтиогликолевой к-ты (**XIII**) нагревают 1 час при 100°, добавляют 100 *мл* эфира, эфирный слой промывают 5%-ной HC); 1, р-ром $NaHCO_3$ и выпаривают, остаток растирают с петр. эфиром; 2) р-р 0,01 моля хлоргидрата 1-2-аминоспирта в 5 *мл* воды перемешивают 5 час. при 20° с р-ром 0,01 моля **XIII** в 15 *мл* 2 н. NaOH, продукт отделяют фильтрованием; 3) смесь 0,02 моля оксазолина с $(NH_4)_2S$ в абс. CH_3OH (250 *мл*) оставляют на 10 дней, выливают в воду, извлекают эфиром. Получены (в-во, метод синтеза, выход в %, т. пл. в °С): **I**, 2, 42, 80—81 (из бзл.-петр. эф.); **II**, 2, 54, 85, (из бзл.-петр. эф.); **III**, 1 или 3. 23 или 50, 79—80 (из бзл.-петр. эф.); **IV**. 1, 67, 136 (из бзл.)) (при ведении р-ции при 15° 24часа образуется соль **XIII** с исходным аминоспиртом, т. пл. 141—142° (из сп.)); **V**, 3,32, 115—116 (из сп.); **VI**, 1,30, 132 (из сп.); **VII**, 1,46, 89—90 (из бзл.-петр. эф.); **VIII**, 1, 61, 141—144 (из сп.); **IX**, 3, 65, 158 (из. сп.) (р-цию ведут 20 дней, если прервать р-цию через 7 дней получают аддукт исходного оксазолина с **IX**, 1 : 1, т. пл. 118—120°); **X**, 1, 48, 134—135 (из сп.); **XI**, 1, 77, 141 (из 80%-ного сп.); **XII**, 1, 45, 92 (из бзл.-петр. эф.). 0,003 моля **I**—**XII** нагревают (1—5 час.) с 5 *мл* 10%-ного спирт. HCl при 100°, упаривают ²/₃ спирта при 15 *мм*. добавляют 5 *мл* эфира, выделившийся хлоргидрат O-ацильного производного 1,2-аминоспирта отделяют, маточный р-р подщелачивают NH_4OH, извлекают петр. эфиром тиазолиновое производное; из водн. слоя получают N-бензоильное производное 1,2-аминоспирта. Получены: из **I** хлоргидрат *транс*-2-фенил-4,5-диметил-Δ^2-оксазолина, выход 64%, т. пл. 133—134° (из сп.-эф.); из **III**, **V**, **VII** и **IX** получены *трео*-$C_6H_5OCOCH(R)CH(R')NH_2 \cdot HCl$ (R, R′ выход в %, т. пл. в °С): C_6H_5, CH_3, 62, 198—200 (из водн. сп.) (одновременно образуется *трео*-N-бензоил-1-фенил-2-аминопропанол-1); CH_3, C_6H_5, 57. 190—191 (из 5%-ной HCl) (одновременно получен *трео*-N-бензоил-1-фенил-1-аминопропанол-2, т. пл. 147° (из сп.); C_6H_5, $COOC_2H_5$, 41, 190—191 (из 5%-ной HCl); C_6H_5, C_6H_5, 73, 210 (из водн. сп.); циклизация **II**, **IV**, **VI**, **VIII**, **X**, **XI** и **XII** дала *транс*-2-фенил-4-R-5-R′-Δ^2-тиазолины (R, R′, выход в %, т. пл. или т. кип. в °С/*мм*, т. пл. в °С пикрата): CH_3, CH_3, 62, 155—158/15, 133 (из CH_3OH); C_6H_5, CH_3, 67, 162—167/0,55, 141 (из сп.); CH_3, C_6H_5, 50, 135—140/0,3, 144 (из CH_3OH) (одновременно получен хлоргидрат *эритро*-1-фенил-1-амино-2-бензоксипропана, т. пл. 189—190° (из 5%-ной HCl); C_6H_5, $COOC_2H_5$, 55, 175/0,2 и 65—67 (из петр. эф.), —; C_6H_5, C_6H_5, 78, 93 (из петр. эф); —; C_6H_{11}, CH_3, 63, 125—130/0,2, 147—148 (из CH_3CH); CH_3, C_6H_{11}, 55, 130/0,2, 169 (из сп.). 7 *г* хлоргидрата *эритро*-1-фенил-1-аминопропанола-2гидрируют в 210 *мл* 99%-ного спирта + 0,2 *мл* насыщ. спирт. HCl над Pt (из 0,7 *г* PtO_2), фильтрат выпаривают при

XUM

15 *мм*, остаток растворяют в воде, промывают эфиром, подщелачивают 5%-ным $NaOH$, извлекают эфиром, добавляют спирт. HCl, получают хлоргидрат *эритро*-1-циклогексил-1-аминопропанола-2, выход 42%, т. пл. 189—190°. *Эритро*-2-бензамидобутанол-3 (**XIV**), т. пл. 122° (из бзл.), получен бензоилированием *эритро*-2-аминобутанола-3 по Шоттен — Бауману. 1 *г* **XIV** растворяют в 3 *мл* $SOCl_2$ при 0°, оставляют на 1 час при 15°, получают хлоргидрат *транс*-4,5-диметил-2-фенил-Δ^2-оксазолина, выход 86%, т. пл. 133—134° (из сп.-эф.); свободное основание, т. кип. 120°/15 *мм* (выделено водн. NH_3); пикрат, т. пл. 148° (из сп.). К р-ру 0,05 моля *эритро*-1-циклогексил-2-аминопропанола-1 в 20 *мл* C_6H_6 при 15° за 30 мин. добавляют 2,2 *г* $NaOH$ в 20 *мл* воды и 0,055 моля C_6H_5COCl в 15 *мл* C_6H_6, перемешивают 30 мин., получают *эритро*-1-циклогексил-2-бензамидопропанол-1 (**XV**), выход 86% т. пл. 126° (из бзл.). 11,21 *г* **XV** понемногу добавляют к 30 *мл* $SOCl_2$ при 5°, оставляют на 3 часа при 15°, $SOCl_2$ отгоняют при 15 *мм*, добавляют к остатку 50 *мл* воды, нейтрализуют 20%-ным $NaOH$, извлекают эфиром, разгонкой выделяют *транс*-2-фенил-4-метил-5-циклогексил-Δ^2-оксазолин, выход 85%, т. кип. 135—137°/0,15 *мм*; пикрат, т. пл. 171° (из сп.). Jar. Kučera

78176. Исследования в области стереохимии. II. Реакция N-ацильных производных 1,2-аминотиолов в кислой среде. Сихер, Свобода (Stereochemické studie. II. Reakce N-acylderivátu 1,2-aminothiolu v kyselém prostředí. Sicher Jiří, Svoboda Miroslav), Chem. listy, 1955, **49**, № 9, 1330—1335 (чеш.); Сб. чехосл. хим. работ, 1955, **20**, № 6, 1402—1408 (англ.; рез. русс.)

Изучена циклизация посредством спирт. HCl *эритро*-(**I**) и *трео*-(**II**) S-ацетил-N-бензоил-1-фенил-2-аминопропантиола; *эритро*-(**III**) и *трео*-(**IV**) S-ацетил-N-бензоил-1,2-дифениламиноэтантиола; эритро-(**V**) и *трео*-(**VI**) этилового эфира N-бензоил-β-фенилцистеина; *эритро*-(**VII**) и *трео*-(**VIII**) N,S-диацетил-1,2-дифениламиноэтантиола. В качестве промежуточного продукта при циклизации как *эритро*-, так и *трео*-эпимеров образуются 2-окситиазолидиновые производные, которые в случае *трео*-эпимеров (**II**, **IV**, **VI** и **VIII**) превращаются в соответствующие *транс*-Δ^2-тиазолиновые производные; в случае *эритро*-эпимеров (**I**, **III**, **V** и **VII**) наряду с *цис*-Δ^2-тиазолинами образуются хлоргидраты N-ациламинотиолов, образование последних наблюдается в большей мере у **VII**, чем у **III**. В случае **V** за счет эпимеризации получающегося *цис*-2,5-дифенил-4-карбэтокси-Δ^2-тиазолина (**IX**) возникает также *транс*-2,5-дифенил-4-карбоэтокси-Δ^2-тиазолин (**X**). Различия в поведении *эритро*- и *трео*-эпимеров при циклизации объясняются различным механизмом циклизации (см. ссылку выше). Приведены ИК-спектры **IX**, **X**, *цис*-2,5-дифенил-4-карбэтокси-Δ^2-оксазолина и *транс*-2,5-дифенил-4-карбэтокси-Δ^2-оксазолина. 0,01 моля **I** и 10 *мл* насыщ. спирт. HCl нагревают 8 час. при 100°, получают 180 *мг* хлоргидрата S-бензоил-*эритро*-1-фенил-2-аминопропантиола, т. пл. 190—192° (из сп.-эф.); маточный р-р выпаривают досуха, добавляют воды, извлекают эфиром, из эфирного р-ра выделяют *цис*-2,5-дифенил-4-метил-Δ^2-тиазолин, выход 67%, т. кип. 145 / 0,8 *мм*; пикрат, т. пл. 123—124° (из сп.). Из 460 *мг* **II** аналогично **I** получен после выпаривания, обработки остатка водой, извлечения эфиром и хроматографии на Al_2O_3 (р-ритель C_6H_6) *транс*-2,5-дифенил-4-метил-Δ^2-тиазолин, выход 86,5%; пикрат, т. пл. 141—142° (из сп.); из 11,5 *г* **III** (водяная баня, 6 час.) получен после выпаривания, добавки воды и эфира 1,68 *г* хлоргидрата S-бензоил-*эритро*-1,2-дифениламиноэтанолтиола, т. пл. 229° (из сп.-эф.); из маточного р-ра извлечением эфиром и хроматографией (Al_2O_3, р-ритель C_6H_6) выделен *цис*-2,2,5-трифенил-Δ^2-тиазолин, выход 51,5%, т. пл. 84—85° (из петр. эф.); из конечных фракций элюата выделено немного S-бензоил-*эритро*-1,2-дифениламиноэтантиола, т. пл. 216—217° (из бзл.); из 0,005 моля **IV** (водяная баня 1 час) после выпаривания, добавки воды, извлечения эфиром и хроматографии на Al_2O_3 (р-ритель C_6H_6) получен *транс*-2,4,5-трифенил-Δ^2-тиазолин, выход 91,5%, т. пл. 93—94° (из петр. эф.), при кристаллизации выделены также кристаллы с т. пл. 68—69° того же состава; из 0,005 моля **V** (водяная баня 3 часа) получено после выпаривания, добавки воды, извлечения эфиром, выпаривания эфира и кипячения с петр. эфиром 350 *мг* **IX**, т. пл. 93—94° (из эф.); из маточного р-ра выделен **X**, т. пл. 65—65,5° (из петр. эф.); при ведении р-ции с **V** в течение 19 час. образовался только **X**; из 0,01 моля **VI** (водяная баня, 6 час.) после выпаривания, добавки воды, извлечения эфиром, упаривания эфира и кипячения с петр. эфиром получено 150 *мг* нерастворимого в петр. эфире *транс*-2,5-дифенил-4-карбокси-Δ^2-тиазолина, т. пл. 137—138° (из бзл.); из маточного р-ра выделен **X**, выход 52%; из 0,004 моля **VII** (водяная баня, 19 час.) после выпаривания, добавки воды, извлечения эфиром и хроматографии на Al_2O_3 (р-ритель C_6H_6) получен *цис*-2-метил-4,5-дифенил-Δ^2-тиазолин, выход 34,5%, т. пл. 67—68° (из петр. эф.); аналогично из 0,003 моля **VIII** (водяная баня, 4 часа) получен *транс*-2-метил-4,5-дифенил-Δ^2-тиазолин, выход 75%, т. кип. 132° / 0,15 *мм*. 0,002 моля этилового эфира *трео*-β-фенилцистеина кипятят с 0,0022 моля бензиминоэтилового эфира в 5 *мл* $CHCl_3$ 1 час, добавляют эфир, промывают водой, получают **X**. Jar. Kučera

78177. Исследования в области стереохимии. III. Стерический ход реакций между N-ацильными производными 1,2-, аминоспиртов и хлористым тионилом. Сихер, Панкова (Stereochemické studie. III. Sterický průběh reakce N-acylderivátů 1,2-aminoalkoholů s thionylchloridem. Sicher Jiří, Pánková Magdalena, Chem. listy, 1955, **49**, № 9, 1336—1350 (чеш.); Сб. чехосл. хим. работ, 1955, **20**, № 6, 1409—1425 (англ.; рез. русс.)

Изучена циклизация *эритро*-(**I**) и *трео*-1-фенил-2-*п*-нитро-бензамидопропанола-1 (**II**), *эритро*-(**III**) и *трео*-1-фенил-1-*п*-нитробензамидопропанола-2 (**IV**), *эритро*-(**V**) и *трео*-1-циклогексил-2-*п*-нитробензамидопропанола-1 (**VI**) посредством $SOCl_2$. **III**—**VI** образуют при этом с высокими выходами соответствующие Δ^2-оксазолины с обращением конфигурации у углерода, связанного с ОН-группой. **I** дает при кратковременном действии $SOCl_2$ *транс*-2-*п*-нитрофенил-4-метил-5-фенил-Δ^2-оксазолин (**VII**), а при длительном воздействии $SOCl_2$—*эритро*-1-фенил-1-хлор-2-*п*-нитробензамидопропан (**VIII**) за счет расщепления оксазолинового кольца. **II** дает *трео*-1-фенил-1-хлор-2-*п*-нитробензамидопропан (**IX**) и **VIII**, которые образуются первично, а не за счет разложения Δ^2-оксазолинов, поскольку последние устойчивы в условиях опыта (5 мин., 0°). При гидролизе продуктов р-ции **II** с $SOCl_2$ образуется смесь *трео*-и *эритро*-аминоспиртов в отношении 3 : 2. Различное поведение **III** — **VI** и **I**—**II** в р-ции с $SOCl_2$ объяснено полярным влиянием C_6H_5-группы и разницей в энергии активации р-ции образования Δ^2-оксазолинов (РОО) и разложения первоначально возникающих сульфинилхлоридов до β-хлорамидов (РСХ). В случае **III**—**VI** энергия активации РСХ больше РОО; в случае **II**, благодаря полярному влиянию C_6H_5-группы в положении **I** благоприятной конфигурации энергия активации РСХ меньше РОО и образуются β-хлорамиды как с обращением, так и без обращения конфигурации; для **I** энергия активации РОО меньше РСХ, однако эта разница менее значительна, чем в случае **III**—**VI**. Изучена скорость гидролиза (75%-ный спирт, кипячение 1,5 часа) **VIII**, **IX**, *эритро*-(**X**) и *трео*-(**XI**) 2-фенил-1-хлор-2-*п*-нитробензамидопропана, *эритро*-(**XII**) и *трео*-(**XIII**) 1-циклогексил-1-хлор-2-нитробензамидопропана до соответствующих хлоргидратов О-ацил-1,2-аминоспиртов; во всех случаях р-ция проходит с обращением конфигурации; *эритро*-эпимеры более легко гидролизуются чем *трео*-эпимеры. Конфигурация 1-фенил-1-аминопропанола-2

(**XIV**) с т. пл. 85° как *эритро*-эпимер доказана превращением в окись *транс*-1-фенил-2-метилэтилена (см. Rabe, Hallensleben, Ber., 1910, **43**, 2622) и сравнением ИК-спектра последнего с ИК-спектром синтетич. образца и окиси *цис*-1-фенил-2-метилэтилена. **I**, т. пл. 189—190° (из сп.), получен: а) перемешиванием (20 мин.) р-ра хлоргидрата *эритро*-1-фенил-2-аминопропанола-1 (свободное основание (**XV**) приготовлено с выходом 41% гидрированием над скелетным Ni при обычной т-ре и 120—150 *ат* изонитрозопропиофенона в 99%-ном спирте) в 500 *мл* воды + 0,04 моля NaOH с р-ром 0,02 моля *n*-нитробензоилхлорида (**XVI**) в 500 *мл* C_6H_6, выход 84,5%; б) восстановлением 0,03 моля *n*-нитробензамидопропиофенона (получен 6 час. кипячением хлоргидрата α-аминопропиофенона с **XVI** в толуоле, выход 61%, т. пл. 123—124° (из сп.)) посредством 0,045 моля изопропилата Al в 200 *мл* изопропанола (кипячение 2,5 часа, с отгонкой), выход 88,5%. 0,015 моля **I** растворяют в 15 *мл* $SOCl_2$, выпаривают, растворяют в 50%-ном спирте, содержащем 0,018 моля HCl, нагревают 5—10 мин., получают хлоргидрат **II**, выход 67%, т. пл. 215°, свободное основание выделено подщелачиванием K_2CO_3, выход 58%, т. пл. 170° (из 75%-ного сп.). 0,005 моля **II** кипятят 8—10 час. с 10%-ной HCl, извлекают эфиром, выпаривают, получают хлоргидрат *трео*-1-фенил-2-аминопропанола-1, выход 75%, т. пл. 169—170°; из эфирной суспензии хлоргидрата посредством NH_3 (газ) выделяют *трео*-1-фенил-2-аминопропанол-1 (**XVII**), выход 66—67%, т. пл. 71° (из бзл.). Из хлоргидрата α-амино-α-фенилацетона и **XV** (кипячение 4—5 час. в толуоле) получен 1-фенил-1-*n*-нитробензамидопропанон-2 (**XVIII**), выход 79%, т. пл. 156—157° (из сп.). Восстановлением **XVIII** по Меервейну и Пондорфу получено **III**, выход 68%, т. пл. 154—155° (из бзл.). **III** получен также *n*-нитробензоилированием **XIV** (приготовлен гидрированием α-изонитрозо-α-фенилацетона над скелетным Ni, выход 53%) с выходом 80%. Из маточного р-ра после отделения **III** (при синтезе из **XVII**) выделен *транс*-2-*n*-нитрофенил-2-*n*-нитрофенил-4-фенил-5-метил-Δ^2-оксазолин (**XIX**), выход 6,6%. Из **III** аналогично **II** получен **IV**, выход хлоргидрата 62%, т. пл. 207—208°; **IV**, т. пл. 153—154°. Омылением **IV** получен *трео*-1-фенил-1-аминопропанол-2, выход 55%, т. пл. 90,5—91,5°. Гидрирование 0,056 моля хлоргидрата **XV** в 300 *мл* 99%-ного спирта + 0,3 *мл* насыщ. спирт. HCl над 1 *г* PtO_2 при обычном давлении и т-ре дало *эритро*-1-циклогексил-2-аминопропанол-1 (**XX**), выход 91%, т. пл. 82—83° (из петр. эф.); *n*-нитробензоилирование **XX** обычным способом дало **V**, выход 53%, т. пл. 163—164° (из 75%-ного сп.). Аналогично **XX** из **XVII** получен *трео*-1-циклогексил-2-аминопропанол-1, выход 93%, т. пл. 83—84° (из петр. эф.); а из него *n*-нитробензоилированием приготовлен **VI**, очищен через хлоргидрат, выход чистого **VI** 66%, т. пл. 120—121° (из 50%-ного сп.). Кипячение (1 мин.) *транс*-2-*n*-нитрофенил-4-метил-5-циклогексил-Δ^2-оксазолина (**XXI**) с конц. HCl дало хлоргидрат **VI**, выход 65%, т. пл. 200—201° (из сп.-эф.). Нагреванием соответствующего аминоспирта с *n*-нитробензиминоэфиром на водяной бане (2—4 часа) приготовлены 1-*n*-нитрофенил-4-*R*-5-*R'*-Δ^2-оксазолины (даны *R*, *R'*, конфигурация выход, в %, т. пл. в °C (из 75%-ного сп.)): C_6H_5, CH_3, *цис* (**XXII**), 93, 142; **VII**, 64, 77—78; CH_3, C_6H_5, *цис* (**XXIII**), 50, 121—122; **XVIII**, 81, 125; C_6H_{11}, CH_3, *цис* (**XXIV**), 72, 124—125; **XXI**, 75, 113—114. Δ^2-Оксазолины получены также растворением **I**, **III**—**VI** в наименьшем кол-ве $SOCl_2$ при 18—20° и разложением р-ра через определенное время льдом и этилацетатом (даны исходное в-во, время р-ции, конечный продукт, выход в %: **I**, 1 мин., **VII**, 78; **III**, 1 мин., **XIX**, 77; **IV**, 30 мин., **XXIII**, 53; **V**, 2 часа, **XXI**, 60; **VI**, 4 часа, **XXIV**, 67. Из **II** и $SOCl_2$ (1 мин.) получено 30% **IX** и 30% хлоргидрата 1-фенил-1-*n*-нитробензокси-2-аминопропана. Кипячением смеси насыщ. р-ра Δ^2-оксазолина в сухом диоксане, насыщ. HCl до растворения (метод А); нагреванием (3—5 мин.) при 150—160° остатка после удаления диоксана из р-ра Δ^2-оксазолина насыщ. HCl (метод Б) и аналогично, но при использовании эфира вместо диоксана (метод В) получены β-хлорациламины (метод синтеза, в-во, выход в %. т. пл. в °C (из бзл.)): А, **VIII**, 60, 132—133; Б **IX**, 57, 128—129; Б, **X**, 35, 156—157; Б, **XI**, 49, 166—167; В, **XII**, 30, 140; В, **XIII**, 75, 140—141. Гидролиз β-хлорациламидов (кипячение в 75%-ном сп. 1,5 часа), выпаривание и извлечение C_6H_6 дало *n*-$NH_2C_6H_4COOCH(R)CH(NH_2 \cdot HCl)R$ (исходное в-во; конечный продукт, конфигурация, R, R', выход в %, т. пл. в °C): **VIII**, *трео*, C_6H_5, CH_3, 95, 210; **IX**, *эритро*, C_6H_5, CH_3, 28, 212; **X**, *трео*, CH_3, C_6H_5, 62, 198; **XI**, *эритро*, CH_3 C_6H_5, 33, 202; **XII**, *трео*, C_6H_{11}, CH_3, 55, 190; **XIII** не изменяется. Jan. Kovář

78178. Исследования в области стереохимии. IV. Реакция Δ^2-оксазолонов с тиоуксусной кислотой. Синтез некоторых 1,2-диациламинотиолов. Свобода, Сихер, Фаркаш, Панкова (Stereochimické studie. IV. Reakce Δ^2-oxazolinů s kyselinou thiooctovou. Synthesy diacyl-1,2-aminothiolů. Svoboda Miroslav, Sicher Jiří, Farkaš Jiří, Pánková Magdalena), Chem. listy, 1955, **49**, № 9, 1361—1362(чеш.); Сб. чехосл. хим. работ, 1955, **20**, № 6, 1426—1438 (англ.; рез. русс.)

С целью синтеза эпимерных 1,2-аминотиолов изучена р-ция Δ^2-оксазолинов с тиоуксусной к-той (**I**). *Цис*-(**II**) и *транс*-(**III**)-4-метил-2,5-дифенил-Δ^2-оксазолин; *цис*-(**IV**) *транс*-(**V**)-2,4,5-трифенил-Δ^2-оксазолин; *транс*-4-карбэтокси-2,5-дифенил-Δ^2-оксазолин (**VI**), 2-метил-4-карбэтокси-5-фенил-Δ^2-оксазолин (**VII**); *транс*-2-метил-4-карбэтокси-5-*n*-нитрофенил-Δ^2-оксазолин (**VIII**); *транс*-2-метил-4,5-дифенил-Δ^2-оксазолин (**IX**); *цис*-4-метил-2-фенил-5-циклогексил-Δ^2-оксазолин (**X**) и 2,4-дифенил-5-метил-Δ^2-оксазолин (**XI**) реагируют с **I**, образуя стерически определенные $CH_3COSCH(R)CH(R')NHCOR''$ (**XII**) (*трео* из *цис* и *эритро* из *транс*). *Цис*-2,5-дифенил-4-карбэтокси-Δ^2-оксазолин; *цис*-2-метил-4-карбэтокси-5-фенил-Δ^2-оксазолин (**XIII**); *цис*-2-метил-4-карбэтокси-5-*n*-нитрофенил-Δ^2-оксазолин (**XIV**); *транс*-2-фенил-4-метил-5-циклогексил-Δ^2-оксазолин (**XV**) и *транс*-2,4-дифенил-5-метил-Δ^2-оксазолин (**XVI**) или не реагируют с **I** или образуют маслянистые смеси, из которых не удалось выделить определенных продуктов. Среди 5-фенил-Δ^2-оксазолинов *транс*-производные (**III**, **V**, **VI**, **VII** и **IX**) реагируют с **I** значительно быстрее, чем *цис*-производные (**II** и **IV**), это объяснено полярным влиянием C_6H_5-группы, которое проявляется в *транс*-формах (свободное вращение C_6H_5-группы) и подавлено в *цис*-формах благодаря *цис*-расположению заместителя в положении 4, и подтверждено изучением моделей *цис*- и *транс*-форм. *Цис*-2-фенил-4,5-триметилен-Δ^2-оксазолин (**XVII**) реагирует с **I** подобно **II** и дает S-ацетил-N-бензоил-*цис*-2-аминоциклопентантиол (**XVIII**). *Цис*-(**XIX**) и *транс*-(**XX**)-2-фенил-4,5-тетраметил-Δ^2-оксазолин реагируют с **I** иначе. **XIX** дает нормальный продукт р-ции S-ацетил-N-бензоил-*транс*-2-аминоциклогексантиол (**XXI**) и N-ацетил-O-тионбензоил-*цис*-2-аминоциклогексанол (**XXII**) примерно в равных кол-вах. **XX** дает только N-ацетил-O-тионбензоил-*транс*-2-аминоциклогексанол (**XXIII**), что подтверждено кислотным гидролизом **XXIII** до *транс*-2-аминоциклогексанола (**XXIV**) и образованием **XXI** при действии на **XXIII** Ag_2O (смесь диоксана-воды, 1 : 1, нагревание на водяной бане 1,5 часа) с выходом 81,5%. **XXIII** образуется, по-видимому, при циклизации промежуточно возникающего путем присоединения CH_3CO- и NH-групп к C = N 2-фенил-2-меркапто-N-ацетил-*транс*-4,5-тетраметилоксазолидина; аналогично объяснено образованием **XXII** при р-ции **XIX** с **I**, подобный механизм подкреплен литературными аналогиями и рассмотрением пространственной конфигурации **XIX** и **XX**. Некоторые аминотиолы получены р-цией **I** с

XUM

производными этиленимина. Оксазолины получены: А) нагреванием аминоспирта с бензиминоэфиром (100—130°, 4—8 час.), выпариванием р-ра, кристаллизацией или хроматографированием остатка; В) растворением N-бензоильного производного аминоспирта в конц. H_2SO_4, перемешиванием (10 мин.), выливанием на лед, нейтрализацией 30%-ным NaOH, извлечением эфиром и C_6H_6; С) смешиванием р-ра 0,1 моля аминоспирта в $CHCl_3$ (10 *мл*), с р-ром 0,01 моля хлоргидрата этилацетиминоэфира в $CHCl_3$ (10 *мл*), нагреванием на водяной бане (30 мин.), разбавлением сухим эфиром, выпариванием фильтрата досуха, кристаллизацией или разгонкой; Д) перемешиванием р-ра 0,01 моля N-бензоильного производного спирта в $SOCl_2$ при 0° в течение 12 час. Получены (оксазолин, метод приготовления, выход в %, т. кип. в °С / *мм* или т. пл. в °С (р-ритель)): **II**, А, 87,6, 151/1; **IV**, А, 88,1—89,3, 83—84 (петр. эф.) и 102—103 (петр. эф.) (диморфные модификации); **V**, В, 73,5, 83—85 (петр. эф.) и 93—94 (CH_3OH) (диморфные модификации); **XIII**, С, 67, 130—131/0,5; **VII**, С, 87, 108—111/1; **XIV**, С, 78, 132 (сп.); **VIII**, С, 67, 89—90 (циклогексан); **IX**, А, 59, 160—161/0,65; **X**, А, 94, 81—83 (бнз.); **XV**, А, 91, 128/1; **XI**, А, 90, 143/0,55; **XVI**, D,—,—. 0,01 моля Δ^2-оксазолина растворяют в 2—4 *мл* **I**, перемешивают при обычной т-ре или нагревают на водяной бане, выпаривают в вакууме досуха, получают **XII** (конфигурация, R, R′, R″, т-ра в °С и время р-ции в час., выход в %, т. пл. в °С (р-ритель)): *трео*, C_3H_5,CH_3, C_6H_5, 100, 5, 75, 133—135 (изопропанол); *эритро*, C_6H_5, CH_3, C_6H_5, 100, 4 (или 20), 24, 72—79, 128—129,5 (изопропанол); *трео*, C_6H_5, C_6H_5, C_6H_5, 100, 4, 38, 152 (изопропанол); *эритро*, C_6H_5, C_6H_5, C_6H_5, 100, 2 (или 20, 12), 95 (или 75), 225 (бзл.); *трео*, C_6H_5, $COOC_2H_5$, C_6H_5,—, —, —; *эритро*, C_6H_5, $COOC_2H_5$, C_6H_5, 100, 4, 72, 96—98 (изопропанол); *эритро*, C_6H_5, $COOC_2H_5$, CH_3, 100, 0,5, 92, 97—98 (бзл.-петр. эф.); *эритро*, *n*-$NO_2C_6H_4$, $COOC_2H_5$, C_6H_5, 100, 1, 73, 139—140 (бзл.-петр. эф.); *эритро*, C_6H_5, C_3H_5, CH_3, 100, 41, 167—168 (изопропанол или бзл.); *трео*, C_6H_{11}, CH_3, C_6H_5, 100, 5, 35, 125 (изопропанол или петр. эф.); *трео*, CH_3 C_6H_5, C_6H_5, 100, 5, 54, 126—127 (изопропанол); **XVIII**, 100°, 1, 62,2, 136—137 (бзл.). 0,05 моля **XVIII** кипятят в 50 *мл* абс. спирта с 3 *г* изопропилата Al 6 час., выливают в 200 *мл* 5%-ной винной к-ты, извлекают этилацетатом, получают N-бензоил-*транс*-2-аминоциклопентантиол, выход 70%, т. пл. 126—128° (из бзл.). Из **XIX** и **I** (100° 2 часа) получают **XXIII**, выход 51,8%, т. пл. 159—160° (из бзл.-петр. эф.). Аналогично из **XX** и **I** получают **XXII**, т. пл. 139—140° (из бзл., петр. эф.), и **XXI**, т. пл. 120—121°. **XXIV** ацетилируют кетеном (вода, охлаждение, 10 мин.), получают N-ацетил-*транс*-2-аминоциклогексанол, выход колич., т. пл. 124—125° (из этилацетата), а из него бензоилированием **XXI**. К р-ру 0,01 моля циклогексенимина (**XXIV**) в 20 *мл* эфира и 25 *мл* 20%-ного NaOH добавляют (охлаждение льдом) 1,2 *мл* C_6H_5COCl в 10 *мл* эфира, из эфирного слоя выделяют N-бензоилциклогексенимин (**XXV**), выход 72,5%, т. пл. 77—78° (из бзл.-петр. эф.), 0,015 моля **XXV** смешивают с 0,6 *мл* **I**, получают **XXI**, выход 82,5%. Смешивают 0,01 моля **XXIV** в 3 *мл* C_6H_6 с 0,03 моля **I** в 3 *мл* C_6H_6, кратковременно кипятят, получают 300 *мг* N-ацетил-*транс*-2-аминоциклогексантиола, т. пл. 121—122° (из водн. сп.). Из *цис*-дифенилэтиленимина и **I** (100°, 4 часа) получен N,S-диацетил-*трео*-2-дифениламинотиол, выход 31%, т. пл. 140—141° (из водн. сп.).

Jan Kovář

78179. Исследования в области стереохимии. V. Синтез и конфигурация обоих рацемических β-фенилцистеинов. Сихер, Свобода, Фаркаш (Stereochemické studie. V. Synthesa, a konfigurace obou racemických β-fenylcysteinů. Sicher Jiří, Svoboda Miroslav, Farkaš Jiří), Chem. listy, 1955, **49**, № 9, 1363—1374 (чеш.); Сб. чехосл. хим. работ, 1955, **20**, № 6, 1439—1451 (англ.; рез. русс.)

Кислотный гидролиз этилового эфира N-бензоил-*трео*-(**I**) и N-бензоил-*эритро*-β-фенилцистеина (**II**) приводит к *трео*-β-фенилцистеину (**III**). Образование **III** из **II** объяснено полной изомеризацией промежуточно возникающего *цис*-2,5-дифенил-4-карбэтокси-Δ^2-тиазолина (**IV**) в *транс*-2,5-дифенил-4-карбэтокси-Δ^2-тиазолин (**V**) и подтверждено превращением синтетич. образца **IV** в **V** действием к-т и щелочей. Кислотный гидролиз этилового эфира N,S-диацетил-*эритро*-(**VI**) или N-ацетил-*эритро*-β-фенилцистеина (**VII**) наряду с **III** дает *эритро*-β-фенилцистеин (**VIII**), что объяснено неполной изомеризацией промежуточно образующегося 2-метил-4-карбэтокси-5-фенил-Δ^2-тиазолина (**IX**) из *цис*- в *транс*-форму. Щел. гидролиз **V** приводит к *транс*-2,5-дифенил-4-карбокси-Δ^2-тиазолину (**X**); последний идентичен продукту, образующемуся при щел. гидролизе 2-фенил-4-бензилидентиазолона-5 (**XI**), которому ранее ошибочно приписывалась структура α-тиобензамидокоричной к-ты (Лурье С. И., Гаценко Л. Г., Ж. общ. химии, 1952, **22**, 262). Конфигурация **III** подтверждена превращением в этиловый эфир N,S-дибензоил-*трео*-β-фенилцистеина (**XII**). Конфигурация **VIII** подтверждена превращением в **VI**. 13,3 *г* 2-фенил-5-*n*-нитробензилиденоксазолидона кипятят со 100 *мл* абс. спирта и 5 *мл* конц. H_2SO_4 до растворения, получают этиловый эфир α-бензамидо-*n*-нитрокоричной к-ты (**XIII**), выход 80%, т. пл. 165—166° (из сп.). 34 *г* этилового эфира α-бензамидокоричной к-ты и 25 *мл* дихлоруксусной к-ты (**XIV**) нагревают на водяной бане 5 час., добавляют эфир, получают этиловый эфир N-бензоил-S-дихлорацетил-*трео*-β-фенилцистеина (**XV**), выход 47,1%, т. пл. 128—131° (из сп.); аналогично из **XIII** и **XIV** получен этиловый эфир N-бензоил-S-дихлорацетил-*трео*-β-*n*-нитрофенилцистеина, выход 37%, т. пл. 142—143° (из сп.). 0,005 моля **XV** и 0,005 моля изопропилата Al кипятят 4 часа в 50 *мл* спирта, выпаривают досуха, добавляют 15%-ный р-р винной к-ты, извлекают эфиром, получают **I**, выход 70,5%, т. пл. 125—126° (из изопропанола); аналогично из этилового эфира N-бензоил-S-дихлорацетил-*эритро*-β-фенилцистеина получен **VIII**, выход колич., т. пл. 117—119° (из изопропанола). **I** ацетилируют посредством $(CH_3CO)_2O$ в пиридине, получают этиловый эфир N-бензоил-S-ацетил-*трео*-β-фенилцистеина, т. пл. 126—128° (из изопропанола). **IV** кипятят 20 час. с насыщ. на холоду спирт. р-ром HCl, получают **V**. К спирт. р-ру **IV** или **V** добавляют спирт. р-р NaOH, соль разлагают HCl (к-та) и получают **X**, выход 92,3%, т. пл. 137—138° (из бзл.); Na-соль, т. пл. 262° (из сп.); пикрат, т. пл. 165—167° (из изопропанола); хлоргидрат, т. пл. 165—167° (из смеси изопропанол-эф.). **X** получен также из хлоргидратов **III** или **VIII** действием этилбензиминового эфира в сухом пиридине (перемешивание 24 часа в токе N_2), выход 46%. 1,65 *г* **I** кипятят 5 час. с 10%-ной HCl, получают 0,35 *г* **X** и 0,17 *г* хлоргидрата **III**, т. пл. 198—199° (из сп.-петр. эф.); аналогичные продукты дает **II**. **XI** кипятят 4 часа с насыщ. спирт. р-ром HCl, выпаривают досуха, добавляют воды, извлекают эфиром, эфирный слой выпаривают досуха и извлекают кипящим петр. эфиром, получают **X**, в остатке *цис*-изомер, т. пл. 93—94°. 48 *г* **VI** кипятят 10 час. с насыщ. спирт. HCl, получают хлоргидрат этилового эфира **VIII**, выход 37,2%, т. пл. 180—181° (из изопропанола-эф.); из маточного р-ра выделяют **IX**, выход 22,8%, т. кип. 125—130°/0,5 *мм*; кроме того получено 11,2 *г* неизученного в-ва с т. кип. 165—170°/0,8 *мм*. Хлоргидрат этилового эфира **VIII** нагревают на водяной бане с 10%-ной HCl 4 часа, получают хлоргидрат **VIII**, выход 57,1%, т. пл. 184—185° (из изопропанола-петр. эф.); аналогично из **IX** (нагревание с 10%-ной HCl 4 часа) получают хлоргидрат **III**, выход 43%; из **VI** (10%-ная HCl, нагревание 4 часа) получают также хлоргидрат **VIII**. **VI** нагревают с н.

NaOH 30 мин. (водяная баня), получают **VII**, выход 57%, т. пл. 169° (из воды). Кипятят **VI** 10 час. с р-ром $Ba(OH)_2$, получают N-ацетил-*трео*-β-фенилцистеин, т. пл. 146° (из воды). Хлоргидрат **III** кипятят 1 час со смесью равных объемов абс. спирта и насыщ. спирт. р-ра HCl, выпаривают в вакууме, добавляют петр. эфира, получают хлоргидрат этилового эфира **III**, выход 43%, т. пл. 148—149° (из сп.-петр. эф.); аналогично (кипячение 6 час.) получают хлоргидрат этилового эфира **VIII**. Ацетилированием хлоргидрата этилового эфира **III** (пиридин-$(CH_3CO)_2O$, 2 : 1, 2 часа) получают этиловый эфир N, S-диацетил-*трео*-β-фенилцистеина, т. пл. 105,5° (из бзл.- петр. эф.); аналогично с выходом 55,7% из хлоргидрата этилового эфира **VIII** получают **VI**. Из **I** и C_6H_5COCl в пиридине получен этиловый эфир N,S-дибензоил-*трео*-β-фенилцистеина, т. пл. 180—182° (из сп.); аналогично из хлоргидрата этилового эфира **VIII** получен этиловый эфир N,S-дибензоил-*эритро*-β-фенилцистеина, т. пл. 160—161°. Jan Kovář.

78180. Исследования в области стереохимии. VI. Конфигурация 1-фенилпропандиола-1,2; стерический ход расщепления *цис*- и *транс*- окисей 1-фенил-2-метилэтилена. Свобода, Зихер (Stereochemické studie. VI. Konfigurace 1-fenylpropan-1,2-diolů; sterický průběh štěpení *cis*- a *trans*-1-fenyl-2-methylethylenoxydu. Svoboda Miroslav, Sicher Jiří) Chem. listy, 1955, **49**, № 9, 1375—1378 (чеш.) Сб. чехосл. хим. работ, 1955, **20**, № 6, 1452—1455 (англ.; рез. русс.)

Окисление *цис*-(**I**) и *транс*-ω-метилстирола (**II**) надмуравьиной к-той (HCOOH, 38,5%-ная H_2O_2, 40°, 45 мин., обычная т-ра 15 час.) не проходит стерически однородно, восстановление полученных неочищ. моноформиатов посредством $LiAlH_4$(C_6H_6-эфир, нагревание 1 час) в обоих случаях приводит к маслянистой смеси эпимеров, которую удалось разделить хроматографически на Al_2O_3 (р-ритель C_6H_6) на α-(**III**), т. пл. 53°, и β-(**IV**) 1-фенилпропандиол-1,2, т. пл. 82—93° (см. Zincke T. Zahn V., Ber., 1910, **43**, 849). Гидролитич. расщепление чистых окисей *транс*- и *цис*-1-фенил-2-метилэтилена (**V**, **VI**) также привело к смеси **III** (80% в случае **V**) и **IV** (63% в случае **VI**): Сравнением **III** и **IV** с синтетич. образцами *эритро*- и *трео*-1-фенилпропандиола-1,2, полученных окислением **I** и соответственно **II** $KMnO_4$, установлено, что **III** принадлежит конфигурации *трео*, **IV** — *эритро*. **V** получен окислением **II** надфталевой к-той (Stevens P. G. и др. J. Amer. Chem. Soc., 1940, **62**, 1424), выход 79,8%, т. кип. 93—95°/15—16 *мм*, $n^{21}D$ 1,5198; аналогично из **I** получен **VI**, выход 73,5%, т. кип. 78—80°/15 *мм*, $n^{20}D$ 1,000. К 0,044 моля **I** при — 40° за 6 час. добавлен р-р 0,66 моля $KMnO_4$ и 10 *г* $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ в 350 *мл* воды, фильтрат выпарен в вакууме, остаток извлечен эфиром, получен **IV**, выход 37%; аналогично из **II** с выходом 51% получен **III**. Jan Kovář.

78181. 3-*о*-толил-2-*о*-толилиминотиазолидон-4-и его производные. Бхаргава, Каул (3-*o*-tolyl-2-*o*-tolylimino-4-thiazolidone and its derivatives. Bhargava P. N., Kaul C. L.), J. Scient. Res. Banaras Hindu Univ., 1955—1956, **6**, № 1, 38—45 (англ.)

Конденсацией *симм*-ди-*о*-толилтиомочевины (**I**) с $ClCH_2COOH$ получен 3-*о*-толил-2-*о*-толилиминотиазолидон-4$CH_3C_6H_4N{=}C{-}N(C_6H_4CH_3)COCH_2S$ (**II**). Строение **II** подтверждено р-циями на CO-группу, наличием CH_2-группы (конденсации с альдегидами) и гидролизом в 3-*о*-толилтиазолидиндион-2,4 (**III**). Конц. спирт. р-р NaOH количественно разлагает **II** на *симм*-ди-*о*-толилмочевину и меркаптоуксусную к-ту. Смесь 10 *г* *о*-толуидина, 8 *мл* CS_2, 10 *мл* 40%-ного р-ра NaOH и 10 *мл* абс. спирта кипятят 3 часа, отгоняют избыток CS_2 и спирт, неочищ. **I** промывают разб. HCl, выход 90%, т. пл. 161° (из абс. сп.); нагревание свыше 4 час. уменьшает выход. При применении вместо NaOH 14 *мл* 40%-ного р-ра KOH (3—3,5 часа) выход **I** 93%; с пиридином + J_2 выход 75,7%. Смесь 2,56 *г* **I**, 1,5 *г* $ClCH_2COOH$, 3,5 *г* безводн. CH_3COONa и 25 *мл* абс. спирта кипятят точно 3 часа, отгоняют спирт и выливают остаток в воду, выход **II** 91,2%, т. пл. 152° (из сп.); семикарбазон, т. пл. 156° (из абс. сп.); фенилгидразон, т. пл. 155° (из сп.); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 157—158° (из абс. сп.). Р-р 3 *г* **II**, 1,5 *г* бензальдегида, 4 капель пиридина в 20 *мл* C_6H_6 кипятят 4 часа. Остаток после отгонки C_6H_6 промывают разб. HCl и горячей водой, получают 5-бензилиден-**II**, т. пл. 95° (из сп.). Аналогично получены следующие 5-замещ.-**II** (перечисляются альдегид или кетон и т. пл. в °C): *п*-диметиламинобензальдегид (с избытком **II**), 65; анисовый альдегид, 131; ацетон (ацетон вместо C_6H_6), 141; *п*-хлорацетофенон, 147. 4 *г* **II** в 30 *мл* ацетона обрабатывают (1 час) 2 *г* CrO_3, кипятят 1 час, отгоняют ацетон, выливают в воду и неочищ. сульфон **II** растворяют в спирте, т. пл. 134°. Смесь 5,2 *г* **II**, 20 *мл* абс. спирта и 25 *мл* разб. HCl нагревают 100°, 4 часа, выливают в воду и отфильтровывают **III**, т. пл. 154° (из бзл.); в фильтрате доказано наличие *о*-$CH_3C_6H_4NH_2 \cdot HCl$. Б. Д.

78182. Производные тиазола из карбэтоксиизотиомочевины. Росси (Composti tiazolici dalla carbetossiisotiourea. Rossi Silvano), Gazz. chim. ital., 1955, **85**, № 7—8, 898—907 (итал.)

При действии S-карбэтоксиизотиомочевины (**I**) на α, β-дибромэтиловый эфир (**II**) и α, β-дибромэтилацетат (**III**) образуются не производные меркаптоимидазола, а соответственно N-карбэтокси-2-аминотиазол (**IV**) и 2-ацетаминотиазол (**V**). Строение **IV** подтверждено гидролизом разб. HCl до 2-аминотиазола (**VI**) и образованием **IV** при ацилировании **VI** посредством $ClCOOC_2H_5$ (водн. р-р + + $NaHCO_3$). Образование **IV** из **I** и **II** объяснено предварительным разложением **I** под влиянием $NaHCO_3$ на N, N-дикарбэтокситиомочевину (**VII**) и тиомочевину (**VIII**) с последующим гидролитич. распадом **VII** на карбэтокситиомочевину (**IX**), N,N′-дикарбэтокситиомочевину (**X**) и карбэтоксимочевину (**XI**). Строение **X** доказано превращением **X** в спирт. р-ре аммиачного $AgNO_3$ (12 час.) в N,N′-дикарбэтоксигуанидин. Строение **XI** подтверждено образованием ω, ω′-дифенилбиурета при длительном нагревании **XI** с 2 молями анилина. При непродолжительном нагревании **IX** (или **VII**) с **II** в воде + $NaHCO_3$ (30—40°) образуется **IV**. Аналогичная р-ция между **X** и **II** (вода, $NaHCO_3$, 45—50°, затем 60—70°, 30 мин.) приводит к 3-карбэтокси-2-тиазолонкарбэтоксиимиду, т. пл. 270—275° (из воды, этилацетат или бзл.), который при кипячении (4 часа) с 10%-ной HCl дает **IV** и **VI** (выделен из маточного р-ра после отделения **IV**). Образование **V** из **I** и **III** объяснено аналогично и подтверждено получением **V** при взаимодействии **III** с **VIII** (вода, 40—50°, $NaHCO_3$ или водно-пиридиновый р-р). При р-ции **I** с хлорацетоном (**XII**) или ω-бромацетофеноном образуются 2-амино-4-метилтиазол (**XIII**) и соответственно 2-амино-4-фенилтиазол (**XIV**). К смеси 10 *г* хлоргидрата **I**, 30 *мл* воды и 13 *г* **II** понемногу прибавляют 14 *г* $NaHCO_3$, кратковременно нагревают при 30—40°, извлекают этилацетатом, выделяют **IV**, т. пл. 153° (из этилацетата). Аналогично из **I** и **III** (40—50°) получают **V**, т. пл. 201—203° (из этилацетата и воды). 126 *г* **VII** и 4 *л* воды кипятят 15—20 мин., при охлаждении выпадают 23 *г* **X**, т. пл. 108—109°, из маточного р-ра выделяют 13 *г* **IX** и **XI**. К смеси 30 *г* хлоргидрата **I**, 100 *мл* воды, 20 *мл* спирта и 15 *г* **XIII** понемногу прибавляют 27,5 *г* $NaHCO_3$, нагревают кратковременно при 60°, извлекают эфиром, удаляют эфир, добавляют 20 *мл* воды, обрабатывают водн. р-ром $HgCl_2$, осадок отделяют и взвесь его в воде обрабатывают H_2S после подкисления несколькими каплями конц. HCl, фильтрат выпаривают досуха в вакууме, р-р остатка в воде подщелачивают K_2CO_3, извлекают эфиром, разгонкой выделяют **XIII**, т. кип. 70°/0,4 *мм*,

XUM

т. пл. 41—42°; нитрат, т. пл. 182° (из воды); роданид, т. пл. 114—115° (из бзл.). Аналогично получают **XIV** (выделен экстракцией C_6H_6 после разбавления реакционной смеси), т. пл. 147—148° (из бзл.). Л. Я.

78183. Производные тиазола. VII. β-(2-амино-4-метил-5-тиазолил)-этилизотиурониевая соль. 2. Танида, Тамура, Сава VIII. Синтез дитиазолилсульфида 1. Маэда, Сава (チアツオール誘導體の研究.第7報.β-(2'-Amino-4'-methyl-5'-thiazolyl)-ethylisothiouronium鹽に就いて.その2.谷田博,田村郁子,澤芳郎.第8報.Dithiazolyl sulfide 誘導體の合成.その1 前田豊三,澤芳郎), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1954, **74**, № 6, 652—654; 1955, **75**, № 6, 656—658 (япон.; рез. англ.)

Сообщение VII. Смесь 5 *г* $CH_3COCHClCH_2CH_2Cl$ и 5,4 *г* $(NH_2)_2CS$ нагревают на водяной бане, продукт р-ции промывают абс. спиртом, получают 8,8 *г* β-(2-амино-4-метил-5-тиазолил)-этилизотиурониевой соли (**I**). Из $CH_3COCHCl$-CH_2CH_2OH и $(NH_2)_2CS$ получен 2-амино-4-метил-5-(2-оксиэтил)-тиазол (**II**), т. пл. 90—92°; хлоргидрат, т. пл. 154°; пикрат, т. пл. 209° (разл.). 1,6 *г* **II** и 8 *г* $(CH_3CO)_2O$ нагревают 1 час на водяной бане, получают 1,3 *г* 2-ацетамидо-4-метил-5-(ацетоксиэтил)-тиазола (**III**), т. пл. 127° (из воды). 10,1 *г* **III** растворяют в 5%-ном NaOH, р-р экстрагируют этилацетатом, удаляют р-ритель и остаток перекристаллизовывают из этилацетата, выход 2-ацетамидо-4-метил-5-(2-оксиэтил-)-тиазола (**IV**) 7,2 *г* т. пл. 161—162°. 4 *г* **IV** в 60 *мл* $CHCl_3$ обрабатывают 4 *г* $SOCl_2$; после удаления р-рителя получают 5-CH_2CH_2Cl — аналог **IV** (**V**); пикрат, т. пл. 189—190°. **V** нагревают с 1,5 *г* $(NH_2)_2CS$ 1 час при 100°, продукт р-ции омыляют нагреванием с 80 *мл* 4%-ной HCl; при упаривании р-ра выделяют 3,9 *г* **I**.

Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 18, 10737. K. Kitsuta.

Сообщение VIII. При действии 1,2 моля H_2O_2 на 21 *г* 2-меркапто-4-метил-5-оксиэтилтиазола (**I**) в среде 20%-ной HCl образуется 4-метил-5-оксиэтилтиазол (**II**), выход 89—93%, т. кип. 127—128°/4 *мм*. Аналогично из 2-меркапто-4-метил-5-ацетоксиэтилтиазола (**III**) получают **II**. Р-ция 20 *г* **III** с 1,2 моля H_2O_2 в конц. HCl дает 11,6 *г* **II** и побочный продукт — 2-хлор-4-метил-5-оксиэтилтиазол (**IV**), т. кип. 144—146°/6,5 *мм*; при недостаточном кол-ве H_2O_2 (1 моль) из 20 *г* **III** в конц. HCl получают **II**, выход 7,5 *г*, и *бис*-(4-метил-5-оксиэтилтиазолил-2)-сульфид (**V**), выход 2 *г*, т. пл. 127,5—128°. В аналогичных условиях из **I** и H_2O_2 получают также **II** и **IV** или **II** и **V**. **V** синтезируют также из **I** и **IV**. При окислении **V** (H_2O_2 + CH_3COOH) получают *бис*-(4-метил-5-ацетоксиэтилтиазолил-2)-сульфон, т. пл. 104—106°; обработка последнего 2 н. H_2SO_4 приводит к *бис*-(4-метил-5-оксиэтилтиазолил-2)-сульфон, т. пл. 147—148°. Сообщение VI см. РЖХим, 1956, 47011. Т. А.

78184. Исследование соединений, используемых в терапии. XXXV. Синтез гетероциклических производных гидразина и их действие на туберкулезную палочку. 2. Бан, Сиракава, Йонэда. XXXVI. О производных 2-гидразинопиримидина (1). Саракава (化學療法劑の研究.第35報.異項環ヒドラジンン化合體の合成並びにその結核菌に對する作用.その2.伴彰一,白川研藏,米田雅彦.第36報.2-Hydrazinopyrimidine誘導體について.その1.白川研藏), 藥學雜誌, Якугаку дзасси. J. Pharmac. Soc. Japan, 1953, **73**, № 6, 601—605; 635—639 (япон.; рез. англ.)

Сообщение XXXV. Получен и испытан на антитуберкулезную активность ряд гидразиновых производных пиридина, пиримидина и тиазола. К р-ру 2,3 *г* *n*-ацетаминобензальдегида (**I**) в 40 *мл* 50%-ной CH_3COOH добавляют 1,5 *г* 2-гидразинопиридина, нагревают до растворения, добавляют 50 *мл* воды и упаренный в вакууме фильтрат обрабатывают Na_2CO_3, получают пиридил-2-гидразон *n*-ацетаминобензальдегида, выход 84%, т. пл. 270—271° (из 90%-ного сп.). Аналогично из 1,8 *г* 2-гидразинопиримидина (**II**) в 50 *мл* 50%-ной CH_3COOH и 1,3 *г* **I** (нагревание 20 мин.) получают пиримидил-2-гидразон *n*-ацетаминобензальдегида т. пл. 275—277° (из CH_3OH); из 0,6 *г* 2-гидразино-4-метилпиримидина (**III**) в 5 *мл* CH_3COOH и 3 *мл* воды и 0,8 *г* **I** — 4-метилпиримидил-2-гидразон *n*-ацетаминобензальдегида, т. пл. 228° (из разб. сп., после 6 час. сушки в вакууме при 110°; при 128—130° теряет кристаллизационную воду); из I *г* 2-гидразино-4-метил-6-оксипиримидина в 10 *мл* 70%-ной CH_3COOH и 1,2 *г* **I** — 4-метил-6-оксипиримидил-2-гидразон *n*-ацетаминобензальдегида, т. пл. 300° (из сп.). Смесь 1,7 *г* 2-β-ацетилгидразин-4-метилтиазола и 40 *мл* 2%-ной HCl нагревают 30 мин., добавляют 1,4 *г* $NaOCOCH_3$ и 1,6 *г* **I**, нагревают несколько минут, получают 4-метилтиазолил-2-гидразон *n*-ацетаминобензальдегида (**IV**), т. пл. 247° (из разб. сп.). **IV** получают также нагреванием смеси 1,2 *г* тиосемикарбазона *n*-ацетаминобензальдегида (**V**), 30 *мл* спирта и 0,7 *г* бромацетона. Смесь 0,34 *г* **I** и 0,4 *г* 2-гидразино-4-фенилтиазола (**VI**) растворяют при нагревании в 50 *мл* спирта, добавляют 10 *мл* CH_3COOH и получают 4-фенилтиазолил-2-гидразон *n*-ацетиламинобензальдегида (**VII**), т. пл. 250—255° (разл.; из сп.+ лед. CH_3COOH, 1 : 1). **VII** также получен нагреванием смеси 2,4 *г* **V**, 50 *мл* спирта и 2 *г* α-бромацетофенона. Смесь (1 : 1) коричного альдегида и гидразида изоникотиновой к-ты (**VIII**) нагревают в 50%-ном спирте, получают изоникотинилгидразон коричного альдегида, т. пл. 198° (из дихлорэтана). Аналогично из фурфурола и **VIII** (1 : 1) получен изоникотинилгидразон фурфурола, т. пл. 212—213° (из сп. или дихлорэтана). К 1,2 *г* изоникотиновой к-ты (**IX**) и 50 *мл* абс. пиридина при 0° добавляют 1,2 *г* $SOCl_2$ и затем р-р 1,1 *г* **II** в 30 *мл* абс. пиридина, охлажд. $<$ 0°, оставляют на 2 дня, отгоняют пиридин в вакууме, остаток обрабатывают NaOH и получают 2-β-изоникотинилгидразинопиримидин (**X**), т. пл. 213—215° (из CH_3OH). **X** получен также нагреванием 20 мин. при 140—145° смеси 2,6 *г* фенилизоникотината (**XI**), 1,5 *г* **II** и 2 *г* безводн. $NaOCOCH_3$ с последующим разложением продуктов р-ции водой, выход 2 *г*. Аналогично предыдущему из 1,4 *г* **IX** в 10 *мл* абс. пиридина, 1,5 *г* $SOCl_2$ и 1,4 *г* **III** в 10 *мл* абс. пиридина, получают 2-β-изоникотинилгидразино-4-метилпиримидин (**XII**), выход 80,6%, т. пл. 195—196° (из этилацетата, после сушки 8 час. при 60°; при 130—135° теряет кристаллизационную воду). **XII** также получают нагреванием 30 мин. при 130° смеси 1,3 *г* **III**, 2 *г* **XI** и 2 *г* безводн. K_2CO_3 с последующей обработкой водой. Смесь 2,6 *г* тиосемикарбазона ацетона, 4,9 *г* α-бром-*n*-нитроацетофенона и 50 *мл* спирта нагревают на водяной бане до выпадения кристаллов 2-изопропилиденгидразино-4-(*n*-нитрофенил)-тиазола, т. пл. 222—224° (разл.; из сп.). 4,5 *г* тиосемикарбазида растворяют в 60 *мл* горячей воды, добавляют 50 *мл* ацетона, кипятят и добавляют 9 *г* γ-хлор-γ-ацетопропилацетата, нагревают, отгоняют ацетон, остаток нагревают 30 мин. с 5 *мл* конц. HCl, нейтрализуют р-ром NH_3 при 0° и получают 2-изопропилиденгидразино-4-метил-5-β-оксиэтилтиазол, т. пл. 156—158° (из этилацетата и дихлорэтана). 2-Бензилиденгидразино-4-фенилтиазол получен р-цией тиосемикарбазона бензальдегида (**XIII**) с α-бромацетофеноном в спирте или р-цией бензальдегида (**XIV**) с **VI** в разб. CH_3COOH, т. пл. 190—191° (из сп.). 2-Бензилиденгидразин-4-метил-5-карбоэтокситиазол получен р-цией **XIII** и этилового эфира α-хлорацетоуксусной к-ты в спирте или р-цией **XIV** с 2-гидразин-4-метил-5-карбоэтокситиазола с разб. CH_3COOH, т. пл. 195—197° (из дихлорэтана или разб. ацетона). На антитуберкулезную активность испытаны также 2-изопропилиденгидразино-4-фенилтиазол (см. Bose, J. Indian Chem. Soc., 1924—1925, **I**, 51) и 4,5-замещ. гидразино-2-тиазолы. Из всех соединений некоторой активностью обладают только изоникотинилгидразоны и 2-β-ацетилгидразинотиазол. М. Р.

Сообщение XXXVI. 2-нитрамино-4-метил-6-оксипиримидин (**I**) синтезирован нагреванием (1,5 часа) спирт. р-ра C_2H_5ONa (из 2,3 *г* Na и 100 *мл* сп.), 13 *г* ацетоуксусного эфира и 8 *г* нитрогуанидина, выход **I** 9 *г*, т. пл. 224° (разл.).

2-Амино-4-метил-5-нитро-6-оксипиримидин (**II**) получен прибавлением 5 *г* **I** к 10 *мл* конц. H_2SO_4 (перемешивание 3 часа, 15—20°), выход 4,4 *г*, т. пл. > 300°; или 28 *г* азотнокислого 2-амино-4-метил-6-оксипиримидина добавлено к 56 *мл* конц. H_2SO_4 (т-ра 5°), смесь перемешана 1 час при 0° и 30 мин. при 15—20°, получен **II** (24 *г*). Электролитич. восстановление 3,4 *г* **II** в 50 *мл* 10%-ной HCl (катод Sn, анод Pt) дало 3,1 *г* 2,5-диамино-4-метил-6-оксипиримидина (**III**), хлоргидрат, т. пл. 264° (из 70%-ного сп.); перекристаллизацией из воды получен **III**, т. пл. 281—282°. При нагревании (10 мин., водяная баня) 0,5 *г* **I** с 4 *мл* 80%-ного гидразингидрата получен 2-гидразин-4-метил-6-оксипиримидин (**IV**), выход 0,3 *г*, т. пл. ~ 240° (разл.); пикрат, т. пл. 226° (разл.). 1,4 *г* **IV** нагрето 20 мин. с 40 *мл* 2%-ного NaOH и 2,5 *г* $Cu(OH)_2$, после подкисления CH_3COOH, выпаривания и экстрагирования остатка 150 *мл* уксусноэтилового эфира, отгонки эфира и вновь экстрагирования 100 *мл* $CHCl_3$ получен 4-метил-6-оксипиримидин, т. пл. 147—148° (из бзл., потом сп.). При прибавлении р-ра 1 *г* бензальдегида в 5 *мл* эфира к р-ру 1,4 *г* **IV** в 30 *мл* горячей воды получено 2 *г* 2-бензилиденгидразин-4-метил-6-оксипиримидина, т. пл. 236—238° (из сп.). При нагревании 3 *г* **IV** с 35 *мл* 20%-ной HCl (5 час.) получено 2,2 *г* 2,6-диокси-4-метилпиримидина, т. пл. 317°, добавлением к маточному р-ру 30%-ной H_2SO_4 осаждено 2,3 *г* сернокислого гидразина, т. пл. 263°. Установлено, что в-ва, полученные ранее и названные **I** и **IV** (см. J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec. 1952, **73**, 862) оказались соответственно **II** и **III**. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 44657. С. И.

78185. **Синтезы органических оснований. VIII. Синтезы гетероциклических производных пропиламина. 1. Сунагава, Окада, Хамацу** (有機鹽基の合成に關する研究．第8報．異項環含有プロピルアミン誘導體の合成．その1．砂川玄俊，岡田清治，浜津洋)，藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1953, **73**, № 8, 879—882

22,5 *г* $(CH_3)_2CHCH_2CHO$ и 40 *г* $SOCl_2$ выдерживают 2 часа при 25—28°, выливают в ледяную воду, получают 26 *г* неочищ. $(CH_3)_2CHCHClCHO$ (**I**); 17 *г* $CS(NH_2)_2$, **I** и 10 *мл* воды нагревают 3—4 часа на водяной бане, получают 16 *г* 2-амино-5-изопропилтиазола (**II**), из которого р-цией Зандмейера получают 6,2 *г* 2-хлор-5-изопропилтиазола, т. кип. 80—87°/16 *мм*. К 4,7 *г* $NaNH_2$ в 40—50 *мл* толуола при 0° добавляют 18,8 *г* $C_6H_5CH(CN)CH_2CH_2N(CH_3)_2$ и 12,9 *г* 2-хлор-4-метилпиримидина в 50 *мл* толуола, выдерживают 1 час при ~20°, кипятят 2,5 часа и перегоняют, получают *n*-$RC_6H_4CR'(CN)CH_2CH_2N(CH_3)_2$ (**III**) (R = H, R' = 4-метил-2-пиримидил (**IV**)), т. кип. 184—185°/2 *мм*. Аналогично получают **III** (R = Cl, R' = **IV**), выход 32,1%, т. кип. 200—222°/2 *мм*. К 3,8 *г* $NaNH_2$ в 40—50 *мл* толуола добавляют (0°) 17,8 *г* *n*-$ClC_6H_4CH(CN)CH_2CH_2N(CH_3)_2$ и 50 *мл* толуола (0—10°), нагревают 1,5—2 часа, охлаждают до 50°, прибавляют по 11,8 *г* 2-хлор-4,5-диметилтиазола и толуола, смесь кипятят 3—4 часа, перегоняют и получают **III** (R = Cl, R' = 4,5-диметил-2-тиазолил (**V**)), выход 74,6%, т. кип. 182—183°/2 *мм*; аналогично синтезированы другие **III** (приведены R, R', выход в % и т. кип. в °C): Cl, 2-пиримидил (**VI**), 60, 190—200/2 *мм*; H, **VI**, 61, 180—184/2,5; Cl, 2-тиазолил (**VII**), 53,1, 180—194/2; H, **VII**, 74,2, 158—159/1; Cl, 4-метил-2-тиазолил (**VIII**), 60, 170—172/1; H, **VIII**, 71,2, 160—165/1; Cl, 2,4-диметил-5-тиазолил (**IX**), 27, 205—210/2; H, **IX**, 16,7, 173—174/2,5; H, **V**, 52,2, 182—183/2; Cl, 5-метил-2-тиазолил (**X**), 63,4, 166—171/1; H, **X**, 44,3, 175—179/2; Cl, 5-этил-2-тиазолил (**XI**), 54, 180—183/2; H, **XI**, 39,5, 160—168/1,5; Cl, 5-изопропил-2-тиазолил (**XII**), 57,7, 180—183/2. 7,7 *г* α-(5-изопропил-2-тиазолил)-α-(*n*-хлорфенил)-α-(2-диэтиламиноэтил)-ацетонитрила и 20 *мл* 75%-ной H_2SO_4 нагревают 1,5 часа при 140°, охлаждают, продукт выливают в ледяную воду, р-р подщелачивают, маслянистый слой экстрагируют бензолом и перегоняют, получен *n*-$RC_6H_4CHR'CH_2CH_2N(CH_3)_2$ (**XIII**), (R = Cl, R' = **XII**), выход 82,5%, т. кип. 162—163°/2 *мм*; малеат, т. кип. 134—135°. Другие аналоги **XIII** (даны R, R', выход в %, т. кип. в °C/*мм*, т. пл. малеата в °C): Cl, **IV**, 75, 163—164/1, 148; H, **IV**, 75,5, 162—163/2, 127; Cl, **VI**, 83,2, 152—153/2, 153—154; H, **VI**, 88,3, 152—153/2, 121; Cl, **VII**, 92,9, 158—160/2, 118—119; H, **VII**, 94,5, 128/1, 109—110; Cl, **VIII**, 78,5, 151/1, 126—127; H, **VIII**, 93, 141/1, 99—100; Cl, **IX**, 22,9, 183—185/3, 137—138; H, **IX**, 27, 163—163,5/1,5, 155—156; Cl, **V**, 88, 163—165/2, 150—151; H, **V**, 89,8, 149—152/1, 110—111; Cl, **X**, 65,8, 152—155/1, 128—129; H, **X**, 69,9, 148—150/1, 109—110; Cl, **XI**, 84,3, 158—159/1, 122—124; H, **XI**, 74,5, 146—148/2, 110—111. Сообщение VII см. Такасаки кэнкюсё нэмпо, 1952, **4**, 40.

Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 15, 8777. K. Kitsuta.

78186. **Циклизация замещенных N-тиокарбамоилглицинов и некоторые мероцианиновые красители, полученные из продуктов циклизации. Джеффрис** (The cyclization of substituted N-thiocarbamoylglycines, and some merocyanine dyes derived from the products. Jeffreys R. A.), J. Chem. Soc., 1954, July, 2221—2230 (англ.)

Исследованы условия циклизации $RNHCSNHCH_2COOH$ (**I**). Найдено, что при воздействии минер. к-т или $(CH_3CO)_2O$ **I** превращаются соответственно в $H_2CCONRCSNH$ (**II**) или 1-ацетил-**II** (**III**), при воздействии PBr_3 — в $H_2CCOSC(NHR){=}N$ (**IV**). Из **II**, **III** и **IV** получен ряд мероцианиновых красителей, имеющих строение $X{=}(CHCH)_n{=}CCONRCSNR'$ (**V**) или $X{=}(CHCH)_n{=}CCOSC(NHR){=}N$ (**VI**) соответственно, где X = N-этил-A-илиден-2 (A означает тиазолидин, бензотиазолин или другие гетероциклы). По ранее описанному методу (Aubert и др., J. Chem. Soc., 1951, 2185) синтезированы следующие **I** (приведены R, выход в %, т. пл. в °C (из эф.-CH_3OH, прибавлением петр. эф.)): CH_3, 68, 171 (разл.); C_2H_5, 72, 170 (разл.); CH_2COOH, 36, 170 (разл.); C_8H_{17}, 20, 125 (из этилацетата-петр. эф.); $C_6H_5CH_2$, 60, 189; *цикло*-C_6H_{11}, 40, 156 (из этилацетата-петр. эф.). Аналогично получен N-(N'-диметилтиокарбамоил)-глицин, выход 50%, т. пл. 177° (из эф.-CH_3OH, прибавлением петр. эф.). **I** (R=*n*-толил (**Ia**) получен гидролизом **II** (R = *n*-толил) (**IIa**) (Ghosh, J. Indian Chem. Soc., 1937, **14**, 113), т. пл. 148° (из воды). Кипячением (0,5 часа) 5 *г* **I** с 25 *мл* 2 н. HCl и 20 *мл* спирта получены **IIa** и другие **II** (приведены R и т. пл. в °C): CH_3 (**IIб**), 162; C_2H_5, 144 (из этилацетата-петр. эф.); CH_2COOH, 212. Смесь 5 *г* **Ia** нагревают 30 мин. с 30 *мл* $(CH_3CO)_2O$, получают **III** (R=*n*-толил, R'=CH_3CO) (**IIIa**), выход 4,4 *г*, т. пл. 157° (из сп.). К 5,3 *г* *n*-$CH_3C_6H_4NCS$ в 10 *мл* эфира добавляют при охлаждении в атмосфере N_2 2,5 *г* CH_3NHCH_2CN в 10 *мл* эфира; через 1 час отделяют полученное масло, кипятят его 1 час с 50 *мл* 2 н. HCl; получают **III** (R=*n*-толил, R'=CH_3), выход 4,6 *г*, т. пл. 149° (из *изо*-C_3H_7OH). **IIa** при ацетилировании дает **IIIa**; гидролиз **III** (R=CH_3, R'=CH_3CO) ведет к **IIб**. К 0,01 моля **I** в 20—40 *мл* диоксана добавляют при охлаждении и перемешивании 0,01 моля PBr_3, затем 20—40 *мл* эфира; этим способом получены с выходом 90—100% бромгидраты следующих **IV** (приведены R и т. пл. в °C (разл.)): CH_3, 170; C_2H_5, 203; CH_2COOH, 138; C_8H_{17}, 192; бензил, 196; *цикло*-C_6H_{11}, 231; *n*-толил, 170. Смесь 0,01 моля **II** или **III**, 0,01 моля $(C_2H_5)_3N$ и 0,01 моля иодэтилата A, замещ. в положении 2 алкилтио-2'-ацетанилидовинил- или 4-ацетанилидобутадиен-1,3-ил-группой, нагревают в спирте на паровой бане 5—15 мин. Этим общим способом синтезированы следующие **V** (приведены A, *n*, R, R', выход в %, т. пл. в °C): бензотиазолин (**VII**), 0, C_2H_5, H, 84, 248 (из пиридина-CH_3OH); **VII**, 0, C_2H_5, CH_3CO, 70, 243 (из этилацетата); тиазолидин (**VIII**), 1, C_2H_5, H, 90, 205 (из

XUM

CH_3OH-этилацетата-петр. эф.); **VIII**, 1, C_2H_5, CH_3CO, 61, 179 (из CH_3OH-этилацетата-петр. эф.); **VIII**, 1, C_2H_5, COC_2H_5, 47, 160 (из бзл.-петр. эф.); бензоксазолин (**IX**), 1, CH_3, H (**Va**), 67, 304 (разл.; из пиридина-сп.); **IX**, 1, H, CH_3 (**Vб**), 85, 310 (из пиридина-CH_3OH); **IX**, 1, CH_3, CH_3CO, 85, 204 (из пиридина-бзл.-петр. эф.); **IX**, 1, C_2H_5, H (**Vв**), 86, 285 (из бзл.-петр. эф.); **IX**, 1, C_2H_5, CH_3CO (**Vг**), 50, 212 (из бзл.-петр. эф.); **IX**, 1, C_2H_5, COC_2H_5 (**Vд**), 22, 195 (из бзл.-петр. эф.); **IX**, 1, CH_2COOH, H, 10, 279 (разл.; из CH_3OH-эф.); **IX**, 1, CH_2COOH, $COCH_3$, 15, 243 (из сп.-эф.); **IX**, 1, *н*-C_8H_{17}, $COCH_3$, 25, 176 (из сп.); **IX**, 1, бензил, $COCH_3$ (**Ve**), 66, 220 (из бзл.-петр. эф.); **IX**, 1, *п*-толил, H (**Vж**), 90, 288 (разл.; из пиридина-сп.); **IX**, 1, *п*-толил, CH_3, 82, 243 (из пиридина-сп); **IX**, 1 *п*-толил, $COCH_3$, 50, 237 (из пиридина-сп.); **VII**, 1, CH_3, H (**Vз**), 94, 317 (разл.; из пиридина-CH_3OH); **VII**, 1, H, CH_3, 90, 284 (из пиридина-петр. эф.); **VII**, 1, CH_3, $COCH_3$, 70, 211 (из пиридина-CH_3OH); **VII**, 1, C_2H_5, H (**Vи**), 80, 308 (из пиридина-CH_3OH); **VII**, 1, C_2H_5, $COCH_3$ (**Vк**), 71, 201 (из бзл.-петр. эф.); **VII**, 1, CH_2COOH, H, 25, 280 (из пиридина-петр. эф.); **VII**, 1, *н*-C_8H_{17}, $COCH_3$, 30, 180 (из бзл.-петр. эф.); **VII**, 1, бензил, $COCH_3$, 55, 210 (из бзл.-петр. эф.); **VII**, 1, циклогексил, $COCH_3$, 25, 221 (из бзл.-петр. эф.); бензоселеназолин (**X**), 1, C_2H_5, H, 80, 310 (из пиридина-CH_3OH); **X**, 1, C_2H_5, $COCH_3$, 80, 243 (из бзл.-петр. эф.); нафт-(1′:2′—4, 5)-оксазолин, 1, бензил, $COCH_3$, 60, 320(из пиридина-CH_3OH); нафт-(1′:2′—4:5)-тиазолин (**XI**), 1, C_2H_5, H, 85, 213 (из бзл.); **XI**, 1, C_2H_5, $COCH_3$, 57, 210 (из бзл.-петр. эф.); 1, 2-дигидрохинолин (**XII**), 1, C_2H_5, H, 81, 278 (из пиридина-CH_3OH); **XII**, 1, C_2H_5, $COCH_3$, 60, 207 (из пиридина-CH_3OH); 1, 4-дигидрохинолин (**XIII**), 1, C_2H_5, H, 65, 237 (из пиридина-CH_3OH); **XIII**, 1, C_2H_5, $COCH_3$, 16, 184 (из бзл.-петр. эф.); 4, 5-дифенилоксазолин (**XIV**), 1, C_2H_5, H (**Vл**), 76, 283 (из пиридина-CH_3OH); **XIV**, 1, C_2H_5, $COCH_3$, 14, 200 (из бзл.-петр. эф.); 4, 5-дифенилтиазолин (**XV**), 1, C_2H_5, H (**Vм**), 86, 283 (из пиридина-CH_3OH); **XV**, 1, C_2H_5, $COCH_3$, 50, 210 (из бзл.-петр. эф.); **VII**, 2, C_2H_5, H, 20, 254 (из бзл.-петр. эф.); **VII**, 2, C_2H_5, $COCH_3$, 15, 155 (из бзл.-петр. эф.). Аналогично из **IV** (в виде бромгидратов), применяя 0,02 моля $(C_2H_5)_3N$, получают **VI** (приведены А, *n*, R, выход в %, т. пл. в °С (из бзл.-петр. эф.)): **VII** 0, C_2H_5, 59, 170; **VII**, 0, *н*-C_8H_{17}, 20, 180; **VIII**, 1, C_2H_5, 30, 184; **VIII**, 1, циклогексил, 80, 62 (из CH_3OH); **IX**, 1, CH_3, 85, 207; **IX**, 1, C_2H_5, 94, 162; **IX**, 1, CH_2COOH, 32, 195 (разл.; из пиридина-CH_3OH); **IX**, 1, циклогексил, 68, 158 (из CH_3OH); **IX**, 1, *п*-толил (**VIа**), 58, 215 (из CH_3OH); **VII**, 1, CH_3 (**VIб**), 88, 199; **VII**, 1, C_2H_5, 60, 105; **VII**, 1, *н*-C_8H_{17}, 16, 192; **VII**, 1, бензил, 35, 158; **VII**, 1, *п*-толил, 52, 190 (из CH_3OH); **X**, 1, *н*-C_8H_{17}, 15, 217; **XI**, 1, C_2H_5, 25, 186; **XII**, 1, циклогексил, 10, 280 (из CH_3OH); **XIII**, 1, циклогексил, 60, 156 (из CH_3OH); **XIV**, 1, C_2H_5, 52, 225; **IX**, 1, диметил, 63, 208; **VII**, 1, диметил, 75, 217 (последние 2 в-ва получены по Aubert и др., там же). При ацетилировании **Vв** и **Vи** получены **Vг** и **Vк**, выход 80 и 68% соответственно; в тех же условиях **Vж**, **Vл** и **Vм** дают красители неизвестного строения, т. пл. (из бзл.-петр. эф.) соответственно 197, 194 и 240°. 1,4 г **Ve** нагревают 3 часа при 160° с 0,7 г *п*-$CH_3C_6H_4SO_3CH_3$; получают $X = CHCH = CCON(CH_2C_6H_5)C(SCH_3) = N^+COCH_3$ $[n\text{-}CH_3C_6H_4SO_3]^-$ (где A = **IX**), т. пл. 189° (из сп.-эф.). 1,6 г **VIб** нагревают 0,5 часа при 140° с 0,95 г *п*-$CH_3C_6H_4SO_3CH_3$, растворяют в 25 *мл* спирта, выливают в избыток водн. р-ра Na_2CO_3; получают 4-(3-этилбензотиазолинилиден-2-этилиден)-3-метилиминотиазолидон-5 (**XVI**), т. пл. 181° (из бзл.-петр. эф.); аналогично синтезированы 4-(3-этилбензотиазолинилиден-2-этилиден)-2-этилимино-3 метилтиазолидон-5(**XVII**), 3-этил-4-(3-этилбензотиазолинилиден-2-этилиден)-2-этилиминотиазолидон-5 и 2-ацетимидо-4-(3-этилбензоксазолинилиден-2-этилиден)-3-метилтиазолидон-5 (**XVIII**), т. пл. 185, 184 и 233° (из бзл.-петр. эф.) соответственно. **VIб** (0,5 г) при нагревании на паровой бане (3 часа) с 0,5 г KOH в 40 *мл* спирта и 30 *мл* пиридина изомеризуется в **Vз**; в тех же условиях **VIа** дает **Vж**; при нагревании (1 час) 0,2 г **XVI** или **XVII** в 10 *мл* пиридина с 5 *мл* 2 н. Na_2CO_3 получают **Va** или **Vд** соответственно; **XVIII** (0,3 г) при кипячении 2 часа с 15 *мл* спирта и 10 *мл* 1 н. Na_2CO_3 превращаются в **Vб**. Из **VI** действием $(R'CO)_2O$ получены $X = (CHCH)_n = CCOSC(=NR)NCOR'$ (приведены А, *n*, R, R′, выход в %, т. пл. в °С): **VII**, 0, C_2H_5, CH_3, 96, 211 (из пиридина-CH_3OH); **VIII**, 1, циклогексил, CH_3, 40, 168 (из CH_3OH); **IX**, 1, CH_3, CH_3, 62, 250 (из пиридина-CH_3OH); **IX**, 1, C_2H_5, CH_3, 77, 239 (из пиридина-сп.); **IX**, 1, *п*-толил, CH_3, 81, 215 (из CH_3OH); **IX**, 1, циклогексил, C_2H_5, 43, 200 (из сп.); **VII**, 1, CH_3, CH_3 (**XIX**), 66, 282 (из пиридина); **VII**, 1, бензил, C_2H_5, 88, 195 (из бзл.-петр. эф.); **XI**, 1, C_2H_5, CH_3, 70, 233 (из пиридина-CH_3OH); **XIII**, 1, циклогексил, CH_3, 50, 127 (из этилацетата-петр.-эф.); **XIV**, 1, C_2H_5, CH_3, 57, 240 (из бзл.-сп.-петр. эф.). **XIX** при гидролизе дает **VIб**. К смеси 4,1 г **IIa**, 1,1 г KOH, 30 *мл* спирта и 5 *мл* воды добавляют по каплям при 0° 2,52 г $(CH_3)_2SO_4$, через 0,5 часа добавляют 150 *мл* воды, получают $H_2CCON(n\text{-}CH_3C_6H_4)C(SCH_3) = N$ (**XX**), выход 3,9 г, т. пл. 113° (из бзл.-петр. эф.). 1,1 г **XX** кипятят 10 мин. с 2,2 г иодэтилата 2,2′-ацетанилидовинилбензоксазола, 0,7 *мл* $(C_2H_5)_3N$ и 10 *мл* спирта; получают 4-(3-этилбензоксазолинилиден-2-этилиден)-4,5-дигидро-2-метилтио-5-оксо-1-*п*-толилглиоксалин, выход 0,5 г, т. пл. 194° (из бзл.-петр. эф.). Т. А.

78187. Синтез цианиновых красителей. XVI. Синтез несимметричных красителей броукеровского типа, содержащих два различных гетероциклических ядра. Т а н а б э (チヤニン色素合成に關する研究・第 16 報・混成 Brooker 型 Meocyanineの合成・田邊良久), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc., Japan, 1953, **73**, № 8, 860—867 (япон.)

Встряхивают 2 г $ClSCCl_3$ (**I**) в 20 *мл* лигроина с 0,38 г Na_2CO_3 в 16 *мл* воды, затем с 0,8 *мл* анилина (**II**), слой лигроина обрабатывают 5,2 г иодэтилата 2-метилбензоксазола (**III**), 4 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 2 г $CdCO_3$, нагревают 20 мин. при ~100°, лигроин декантируют, остаток экстрагируют CH_3OH и получают трихлоргидрат дихлорэтилата 2,2-триметилен-9-анилинооксацианина (**IV**), выход 1,7 г, т. пл. 203—204° (разл.). Нагревают 15 мин. при 120° 0,5 г **IV**, 0.34 г иодэтилата·2-(анилиновинил)-бензтиазола (**V**), 0,5 г CH_3COOK и 1 *мл* $(CH_3CO)_2O$, полученный краситель (0,65 г) нагревают 15 мин. с 5 *мл* NH_4OH и отделяют дииодид 1,1′,1″-триэтил-9-(2″-бензтиазолил)-винил-2,2-триметинтиаоксацианина, т. пл. 230° (разл., из CH_3OH). Аналогично получены: из 4 г **I**, 1,6 г **II**, 2 г иодэтилата 2-метилбензтиазола (**VI**) и 2 г **III** — дииодгидрат иодэтилата дихлорэтилата-2,2′-триметилен-*мезо*-анилинотиаоксацианина (**VII**), выход 2,5 г, т. пл. 178° (разл.); из 0,5 г **VII** и 0,25 г **V** — дииодид 1,1′,1″-триэтил-9-(2″-бензтиазолил)-винил-2,2′-триметинтиацианина, выход 0,8 г, т. пл. 246—250° (разл., из CH_3OH); из 0,2 г **IV** и 0,1 г иодэтилата $2\text{-}C_6H_5NHCH = CHC_9H_6N$ (**VIII**) — дииодид 1,1′,1″-триэтил-*мезо*-(2″-хинолил)-винил-2,2′-триметиноксахиноцианина, выход 0,05 г, т. пл. 282—284° (разл., из CH_3OH); из трихлоргидрата дихлорэтилата 2,2′-триметилен-9-анилинотиацианина (**IX**) и **VIII** — дииодгидрат 1,1′,1″-триэтил-*мезо*-(2″-хинолил)-винил-2,2′-триметинтиахиноцианина (**X**), т. пл. 283—284° (разл.); из 4 г **I**, 1,6 г **II**, 2 г иодэтилата хинальдина и 2 г **VI**—дииодгидрат хлорэтилата хлорметилата *мезо*-анилинотриметиленхинотиацианина (**XI**), выход 2,3 г, т. пл. 185—186 (разл.); из **XI** и **VIII**—**X**; из 0,5 г **IX** и 0,25 г иодэтилата 2-(анилиновинил)-бензоксазола (**XII**) — иодгидрат диодида 1,1′,1″-триэтил-9-(2″-бензоксазолил)-винил-2,2′-триметинтиаоксацианина

(**XIII**), выход 0,7 *г*, т. пл. 240—242° (из CH_3OH; разл.); из **XIII** и NH_4OH — краситель $C_{32}H_{31}O_2N_3SJ_2$, т. пл. 243—244° (разл., из CH_3OH); из 0,5 *г* **VII** и 0,25 *г* **XII**—**XIII**, выход 0,7 *г*, т. пл. 248—250° (разл.). Приведены $\lambda_{макс}$ полученных красителей. Сообщение XV см. РЖХим, 1956, 886. Р. Ж.

78188. О расширении и сужении циклов на основе илидоизомеризации. Виттиг, Клосс, Миндерман (Über Ringerweiterung und Ringverengerung auf der Basis von Ylidisomerisationen. Wittig Georg, Closs Gerhard, Mindermann Fritz), Liebigs Ann. Chem., 1955, **594**, № 2, 91—118 (нем.)

Исследованы превращения некоторых производных изоиндола, в 7-членные гетероциклич. соединения и далее в антрахинон. Иодистый N-метил-N-фенилизоиндолиний (**I**) в условиях расщепления по Гофману или при действии C_2H_5ONa превращается в N-фенилизоиндолин (**II**). При р-ции **I** с KNH_2 в жидком NH_3 образуется N-метилизоиндол (**III**) и N-фенилизоиндол (**IV**). Последний получают также при восстановлении N-фенилфталимидина (**V**) $LiAlH_4$ (**VI**) с последующим отщеплением LiOH. При р-ции **I** с C_6H_5Li получают N-метил-2-*аза*-2,3; 5,6-дибензоциклогептадиен-2,5 $C_6H_4—CH_2—C_6H_4—N(CH_3)—CH_2$ (**VII**), строение которого доказано независимым синтезом по следующей схеме: лактам 2-аминобензофенонкарбоновой-2′ к-ты (**VIII**) гидрируют до лактама 2-аминодифенилметанкарбоновой-2′ к-ты (**IX**), последний под действием **VI** образует 1-*аза*-2,3; 5,6-дибензоциклогептадиен-2,5 (**X**), Li-производное которого при действии CH_3J дает **VII**. При расщеплении **VII** сплавом K-Na в среде $CH_3OCH_2CH_2OCH_3$ получают *о*-$CH_3C_6H_4CH_2C_6H_4NHCH_3$-*о* (**XI**), который при метилировании образует *о*-$CH_3C_6H_4CH_2C_6H_4N(CH_3)_2$-*о* (**XII**). Последний синтезирован также из *о*-толунитрила (**XIII**) и *о*-$(CH_3)_2NC_6H_4Li$ (**XIV**) с последующим восстановлением образующегося *о*-$CH_3C_6H_4COC_6H_4N(CH_3)_2$-*о* (**XV**) в **XII**. С C_6H_5Li **VII** дает Li-производное, которое с $(C_6H_5)_2CO$ образует карбинол $C_6H_4CH[C(OH)(C_6H_5)_2]$-$C_6H_4N(CH_3)CH_2$ (**XVI**). Из иодметилата **VII** с Na/Hg в присутствии O_2 воздуха получают **XII** и следы антрахинона (**XVII**). При действии на иодметилат **VII** C_6H_5Li образуется *о*-$C_6H_5CH_2C_6H_4CH_2C_6H_4N(CH_3)_2$-*о* (**XVIII**), строение которого доказано синтезом из 2-цианодифенилметана (**XIX**) и **XIV** с последующим гидрированием *о*-$C_6H_5CH_2C_6H_4$-$COC_6H_4N(CH_3)_2$-*о* (**XX**) до **XVIII**. При термич. разложении $[C_6H_4CH_2C_6H_4N^+(CH_3)_2CH_2]OH^-$ (**XXI**), полученного из иодметилата **VII** наряду с **XVII**, образуется 3,4-*бис*-(*о*-диметиланилино)-1,2;5,6-дибензоциклооктадиен-1,5 (**XXII**), который под действием сплава K-Na превращается в 2,2′-*бис*-(*о*-диметиламинобензил)-дибензил (**XXIII**). Последний синтезирован из 2,2′-дицианодибензила (**XXIV**) и **XIV** с последующим гидрированием. Образование **XVII** происходит по следующей схеме: **XXI** под влиянием OH^- теряет протон от CH_2-группы и превращается в амфотерный ион, который присоединяет O_2, давая пероксидный ион, при отщеплении воды от последнего образуется промежуточный илид $C_6H_4COC_6H_4N^+(CH_3)_2CH^-$. Под действием основания происходит сужение 7-членного цикла илида до 6-членного с образованием 9-диметиламиноантрона-10 (**XXV**), распадающегося в присутствии O_2 воздуха на **XVII** и $NH(CH_3)_2$. Предложенная схема подтверждена синтезом бромметилата N-метил-1-*аза*-2,3; 5,6-дибензоциклогептадиена-2,5-она-4 (**XXVI**) из *о*-$CH_3OCH_2C_6H_4CN$ (**XXVII**) и **XIV** и превращением бромметилата **XXVI** в присутствии CH_3ONa в **XXV**. Из 20 ммолей **I** и 20 ммолей Ag_2O в 40 *мл* воды после встряхивания 12 час., отгонки в вакууме и нагревании остатка при 200° получают **II**, выход 80%, т. пл. 170—171° (из сп.); иодметилат, т. пл. 172,5—173,5° (разл., из воды и сп.). **II** получают также при кипячении **I** с C_2H_5ONa. Из **V** и **VI** получают **II** с выходом 46%; из N-метиланилина и *о*-ксилилендибромида выход **II** 75%. К суспензии 50 ммолей KNH_2 в 100 *мл* жидкого NH_3 добавляют 20 ммолей **I**. Через 2 дня разлагают в среде N_2 и выделяют **IV**, выход 24%, т. пл. 143—143,5°, и **III**, выход 31%, т. пл. 89—90,5°. **IV** получают также из **V** и **VI** (2 дня при 20° и 2 часа в трубке при 100°), выход 29%. Из N-метилфтальимидина и **VI** получают **III**, выход 68%. **IV** присоединяет малеиновый ангидрид с образованием ангидрида *эндо*-N-фенилимино-(1,4)-1,2,3,4-тетрагидронафталиндикарбоновой-2,3 к-ты, выход 72%, т. пл. 186—188° (из этилацетата и петр. эф.). При каталитич. гидрировании **IV** образует **II** с выходом 82%. К 0,33 моля **I** в 500 *мл* эфира при кипении добавляют в течение 10 час. 0,36 моля 1,1 н. р-ра C_6H_5Li. Выход **VII** 48,3%, т. пл. 78—78,5° (из CH_3OH). Из **V** и CH_3Li получают N-фенил-1-метилизоиндол (**XXVIII**), выход 65%, т. пл. 94—95° (из сп.), который с малеиновым ангидридом дает продукт присоединения с выходом 71%, т. пл. 117—118° (из этилацетата и петр. эф.). При восстановлении **XXVIII** над скелетным Ni получают N-фенил-1-метилизоиндолин, выход 92%, т. пл. 77—78° (из CH_3OH), последний дает депрессию т. пл. (58—60°) при смешении с **VII**. Из N-метилфтальимида и C_6H_5Li получают N-метил-1-фенил-1-оксиизоиндолинон-3, выход 29%, т. пл. 182—182,5°, который при восстановлении **VI** образует N-метил-1-фенилизоиндолин, выход 48%, т. пл. 58,5—59° (из водн. CH_3OH). При восстановлении **VII** HJ и P получают *о*-ксилол и анилин. К р-ру 8 ммолей **VII** в 15 *мл* абс. $CH_3OCH_2CH_2OCH_3$ в среде N_2 добавляют сплав K-Na, встряхивают несколько часов и добавляют несколькими порциями 17 ммолей CH_3OH. После разложения CH_3OH и водой подкисляют 2 н. HCl. Выход хлоргидрата **XI** 84%, т. пл. 185—186° (из 2 н. HCl). Выход **XI** 72%, т. пл. 42,5—43° (из петр. эф.). При действии $(CH_3)_2SO_4$ на **XI** получают **XII**, выход 51%; пикрат, т. пл. 148—149° (из CH_3OH). Из *о*-ксилилбромида и N-метиланилина получают N-метил-N-(*о*-ксилил)-анилин, выход 76%, т. кип. 114—115°/2 *мм*, который при расщеплении сплавом K-Na дает *о*-ксилол и N-метиланилин. Из 25,5 ммоля **XIII** и 27 ммолей **XIV** (24 часа, ~20°) после гидролиза, подкисления и нагревания 1 час при 60° получают **XV**, выход 47%, т. кип. 137,5—138,5°/0,01 *мм*. Из 3,6 *г* **XV**, 2,5 *г* 85%-ного $N_2H_4 \cdot H_2O$ и 3,2 *г* KOH в 25 *мл* $HOCH_2CH_2OH$ (4 часа, 130—140° и отгонка при 190°) получают **XII**, т. кип. 97—98°/0,01 *мм*. Из анилида *о*-толуиловой к-ты и $C_6H_5N(CH_3)_2$ в присутствии $POCl_3$ получают 2-метил-4′-диметиламинобензофенон, т. пл. 77—78° (из петр. эф.), который при действии $N_2H_4 \cdot H_2O$ образует *о*-$CH_3C_6H_4CH_2C_6H_4N(CH_3)_2$-*п*, выход 70%, т. пл. 48—48,5° (из CH_3OH); пикрат, т. пл. 149,5—150° (из CH_3OH). Из 76 *г* *о*-бензоилбензойной к-ты и 150 *мл* HNO_3 (*d* 1,5) при 30° получают с выходом 93% смесь 2- и 3-нитробензоилбензойных к-т с т. пл. 132—151°, которую гидрируют над скелетным Ni при 40° и 85 *ат*; из смеси изомерных аминокислот выделяют **VIII**, выход 19%, т. пл. 243—245° (из диоксана). Из 5 *г* **VIII** в 100 *мл* диоксана при гидрировании 55 мин. при 250° (145→265 *ат*) в присутствии 2 *г* катализатора медь-окись хрома получают **IX**, выход 77%, т. пл. 198—199°. **IX** при нагревании с 10%-ным р-ром KOH в CH_3OH образует 2-аминодифенилметанкарбоновую-2′ к-ту с т. пл. 128—129° (из водн. CH_3OH). При восстановлении **IX** с помощью **VI** получают **X**, выход 46%, т. кип. 129—131°/0,01 *мм*, т. пл. 130—131° (из CH_3OH). Из 7,5 ммоля **X** и 7,6 ммоля CH_3Li получают Li-производное **X**, которое с 7,55 ммоля CH_3J дает с выходом 73% **VII**. К р-ру 15 молей **VII** в 30 *мл* эфира добавляют 16 ммолей C_6H_5Li и через 24 часа добавляют $(C_6H_5)_2CO$. Получают **XVI**, выход 65%, т. пл. 176—178° (разл., из этилацетата-CH_3OH). При дегидратации **XVI** с H_3PO_4 при 150° получают непредельный амин $C_{27}H_{23}N$ с выходом 46%, т. пл. 167—168° (из этилацетата-CH_3OH). Аналогичным путем из **XII** и C_6H_5Li после добавления $(C_6H_5)_2CO$ получают α, α-дифенил-β-

XUM

о-толил-β-(*о*-диметиламинофенил)-этанол с т. пл. 186,5—187° (из этилацетата-CH_3OH). Из 5,3 *г* иодметилата **VII** (т. пл. 182—183°) в 80 *мл* 96%-ного спирта и 60 *г* 5%-ной Na/Hg (9 час., 70°) получают с выходом 50% **XII** и следы **XVII**. Из иодметилата **VII** и C_6H_5Li (встряхивание 20 час.) получают **XVIII**, выход 60%, т. кип. 136—140°/0,01 *мм*, т. пл. 66,5—67° (из CH_3OH). Из 30 ммолей **XIX** в 20 *мл* эфира и 30 ммолей **XIV** получают хлоргидрат **XX**, выход 77%, т. пл. 100—102° (из 2 н. HCl); **XX** — основание т. кип. 168—169°/0,01 *мм*; пикрат, т. пл. 154—155°. При гидрировании **XX** над катализатором медь-окись хрома получают с выходом 60% **XVIII**. Встряхивают 2 часа суспензию 18 ммолей иодметилата **VII** в 50 *мл* водн. CH_3OH (1 : 1) с 20 ммолями Ag_2O. После отгонки р-рителя в вакууме **XXI** перегоняют при 180—230°/0,01 *мм* и после подкисления выделяют **XXII**, выход 24%, т. пл. 198—200° (из этилацетата-CH_3OH), и небольшое кол-во **XVII**. Та же р-ция при 100° в среде N_2 дает **XXII** с выходом 37%. При проведении р-ции в течение 775 час. в присутствии O_2 при 20° с добавкой KOH, выход **XVII** 95%. При действии на **XXII** сплава K-Na получают **XXIII**, выход 52%, т. пл. 126,5—127,5° (из лигр.). Из 6 ммолей **XXIV** и 12 ммолей **XIV** получают 2,2′-*бис*-(*о*-диметиламинобензоил)-дибензил, выход 74%, т. пл. 190—191° (из бзл.). Последний при каталитич. гидрировании дает **XXIII** с выходом 63%. К р-ру 0,18 ммоля **XXVII** в 80 *мл* эфира добавляют в течение 2 час. 0,18 ммоля **XIV**. Выход *о*-$CH_3OCH_2C_6H_4$-$COC_6H_4N(CH_3)_2$-*о* 58%, т. пл. 72—73° (из петр. эф.). Последний в р-ре $CHCl_3$ при пропускании HBr образует бромметилат **XXVI**, выход 29%, т. пл. 169—170° (разл., из воды и сп.). При нагревании до 180° бромметилат **XXVI** теряет CH_3Br с образованием **XXVI**, выход 78%, т. пл. 112—114° (из CH_3OH). При стоянии 7 час. р-ра 0,5 *г* бромметилата **XXVI** в 30 *мл* 0,1 н. CH_3ONa в CH_3OH получают **XVII**, выход 94%, и $NH(CH_3)_2$. Из 2 ммолей бромметилата **XXVI** и 4 ммолей CH_3ONa в CH_3OH в среде N_2 в запаянной ампуле через 15 час. выделяют **XXV**, т. пл. 93—94° (из петр. эф.); р-р **XXV** в CH_3OH вследствие окисления O_2 воздуха распадается на **XVII** и $NH(CH_3)_2$. **XXV** получают также из 9-хлорантрона и $(CH_3)_2NLi$. Из 9-бромантрацена и $(CH_3)_2NLi$ получают 9-диметиламиноантрацен, выход 62%, т. кип. 113—114,5°/0,01 *мм*, т. пл. 36—37°, последний восстанавливают Na/Hg до 9-диметиламино-9,10-дигидроантрацена, выход 67%, т. пл. 72—73° (из петр. эф.), который в отличие от **XXV** устойчив и не образует **XVII**.

С. И.

78189. Стереохимия органических производных фосфора. Часть III. Синтез и оптическое разделение спироциклической фосфониевой соли, обладающей молекулярной диссимметрией. Харт, Манн (The sterochemistry of organic derivatives of phosphorus. Part III. The synthesis and optical resolution of a spirocyclic phosphonium salt possessing molecular dissymmetry. Hart F. A., Mann Frederick G.), J. Chem. Soc., 1955, Dec., 4107—4114 (англ.)

Получена и разделена на оптич. антиподы спироциклич. фосфониевая соль (СФС) (**I**, X = J). Оптич. активность **I**, связанная с дисимметрией катиона, в р-ре $CHCl_3$ при 15° в течение 4 дней не изменяется. Из эквимолярных кол-в (ЭК) фосфина $(C_9H_{10})PC_2H_5$(**II**) и $Y(CH_2)_2C_6H_4CH_2Z$-*о* (**III**, Y = Z=Br) в эфире получают бромид $[(C_9H_{10})P(C_2H_5)$-$CH_2C_6H_4\ (CH_2)_2\ Br$-*о*$]\ Br^-$ (**IV**) в виде масла, которое не удалось закристаллизовать. При нагревании ЭК **II** и **III** (Y = Cl, Z = OCH_3) при 150—160° 40 мин. получают $[(C_9H_{10})P(C_2H_5)CH_2CH_2C_6H_4CH_2OCH_3$-*о*$]Cl^-$ (**V**) в виде стеклообразной массы. При нагревании **V** (360—370°/0,3 *мм*) получают **II**. При действии ЭК Cl_2 в CCl_4 на **II** получено $(C_9H_{10})P(C_2H_5)Cl_2$ (**VI**) (неочищ., выход 95%), после двух перегонок при 0,0005 *мм* т. кип. 180—185° (нечистый). Для получения **I** к 400 *г* *о*-$BrC_6H_4(CH_2)_3OCH_3$ в петр. эфире (**VII**) добавляют 1765 *мл* 0,989 *н*. *н*-C_4H_9Li в **VII** при 10°, смесь кипятят 1,5 часа и добавляют 0,5 моля $C_2H_5PCl_2$ в **VII** при охлаждении и далее кипятят 1 час. После разложения водой выделяют $[o\text{-}R(CH_2)_3C_6H_4]_2PC_2H_5$ (**VIII**, R = OCH_3), выход 65%, т. кип. 215—218°/2 *мм*. Для **VIII** (R = OCH_3) получен комплекс $(C_{22}H_{31}O_2P)_2$-$PdBr_2$, т. пл. 165,5—166,5° (из сп.). 89 *г* **VIII** (R = OCH_3) добавляют к 1 *л* 48%-ной HBr и упаривают до 200 *мл*. Р-р **VIII** (R = Br) нейтрализуют содой и экстрагируют $CHCl_3$. Р-ритель отгоняют, остаток нагревают 15 мин., растворяют в спирте и высаживают добавлением CH_3-$COOC_2H_5$(**IX**) в-во $[(C_9H_{10})\overset{+}{P}(C_2H_5)(C_6H_4CH_2CH_2CH_2R$-*о*$)]Br^-$ (**X**, R = Br) (моногидрат), выход 81%, т. пл. 110—112°, для пикрата т. пл. 83—85% (из сп.). Из **X** (R = Br) при нагревании (150°, 30 мин. и 200°, 30 мин.) получают $[(C_9H_{10})\overset{+}{P}(C_2H_5)(C_6H_4CH_2CH{=}CH_2$-*о*$)]Br^-$ (**XI**) (неочищ.); пикрат, т. пл. 130—131° (из сп. и CH_3OH); последний переведен в бромид с HBr (к-той) и далее в иодид, т. пл. 168—170°. Из **X** (R = Br) с CH_3ONa в CH_3OH получают **X** (R = OCH_3), для моногидрата т. пл. 144—146° (высаживание **IX** из сп.); пикрат, т. пл. 84—96° (из CH_3OH). **X** (R = OCH_3) нагревают до 320° 1,5 часа; полученный $[(C_9H_{10})PC_6H_4(CH_2)_3R$-*о*$]$ (**XII**) (R = OCH_3) не выделялся

(в дистиллате); последний кипятят с 48%-ной HBr 2 часа. После удаления HBr и действия Na_2CO_3 **XII** (R = Br) извлекают $CHCl_3$, р-р упаривают на водяной бане. Стеклообразный остаток — **I** (X = Br) переведен в **I** (X = J), выход 24%, т. пл. 294—295° (из сп.); пикрат, т. пл. 128—129° (из сп.). Из **I** (X = J) с (—)-ментоксиацетатом (МА) серебра в спирте получают(-)-фосфоний-(—)-МА (**I**, X = МА), т. пл. 78—80° (из **IX**), [M]—140° (в сп.), из которого получают (—)-**I** (X = J), т. пл. 246—248°, [M]—65° (в хлф.). Из маточного р-ра получен также (+)-фосфоний (—)-МА (**I**, X = МА), из которого получают (+)-**I** (X = J), т. пл. 246—248°, [M] + 66° (в хлф.). Получены также **I** (X = (+)-камфоросульфонат, т. пл. 170—171,5°) из $C_2H_5COCH_3$ (**XIII**), X = (+)-бромкамфоросульфонат, т. пл. 184,5—185,5° из **XIII**, [M] + 289°, X = (+)-камфоронитронат, т. пл. 150—152°, из **XIII**, из которых получен неактивный **I** (X = J). Описаны другие попытки синтеза СФС. К реактиву Гриньяра (из 49,3 *г* *м*-бромтолуола) в эфире добавляют р-р 20,5 *г* $C_6H_5PCl_2$ (**XIV**) в C_6H_6, кипятят 1,5 часа и выделяют фенилди-(*м*-толил)-фосфин-(**XV**), выход 75%, т. кип. 210—220°/0,5 *мм*, т. пл. 53—53,5° (из сп.). **XV** (R = H) переведен в окись бромированием и гидролизом, т. пл. 108,5—109° (из петр. эф.). Получен также ди-(3,5-диметилфенил)-фенилфосфин (**XVI**), т. кип. 150—195°/1 *мм*, т. пл. 98° (из CH_3OH). Из **XV** и $Br(CH_2)_3Br$ (**XVII**) (100°, 3 часа) получают бромистый ди-(3,5-диметилфенил)-фенил-(3-бромпропил)-фосфоний, выход 98%, т. пл. 190,5—191,5° (из **IX**). Из **XV** и $Cl(CH_2)_3Br$ (150°, 40 мин.) получают $[C_6H_5(C_6H_4CH_3)_2P(CH_2)_3P(C_6H_4CH_3)_2C_6H_5]Br_2$, выход 30%, т. пл. 314—315° (из воды). Из **XVI** и **XVII** (соль, т. пл. 203—205° (из сп.-**IX**). Из α-$C_{10}H_7MgBr$ и **XIV** получают ди-α-нафтилфенилфосфин, т. пл. 207,5—208,5° (из **XIII**). Из 8,1 *г* ментиламина и 7,75 *г* фталевого ангидрида в эфире (кипячение 1 час) получают (—)-N-ментилфталаминовую к-ту, выход 95%, т. пл. 154,5—155,5° (из $(C_4H_9)_2O$), для Ag-соли (моногидрат) т. пл. 222°. Для Ag-соли (+)-1-метил-*н*-гексилфталата (моногидрат) т. пл. 130—133°. Часть II см. J. Chem. Soc., 1947, 1634.

В. Г.

78190. Свойства и превращения эфиров пропиленгликольфосфористой кислоты. Сообщение 1. Реакции присоединения. Арбузов А. Е., Разумова Н. А., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1956, № 2, 187—192

Действием спиртов на хлорангидриды пропиленгликольфосфористой к-ты (**I**) в присутствии пиридина син-

тезированы эфиры общей ф-лы $CH_3CHOP(OR)OCH_2$ (II). К смеси спирта и пиридина в абс. эфире при энергичном перемешивании и охлаждении приливают I (т-ра смеси —5°). Далее при 20° смесь перемешивают 1,5 часа и продукт р-ции перегоняют в вакууме. Получены II (даны R, выход в %, т. кип. в °C/*мм*, $n^{20}D$, $d_0{}^0$, $d_0{}^{20}$): *н*-C_6H_{13}, 19, 109,5—111/15, 1,4465, 1,0369, 1,0190; *н*-C_7H_{15}, 29, 130—132/16, 1,4468, 1,0140, 0,9974; *н*-C_8H_{17}, 43, 134—135/10, 1,4470, 1,0031, 0,9858; C_6H_5, 52, 121—121,5/11, 1,5201, 1,2010, 1,1820. Гидролизом I (—20°) получена к-та, выход 86%, т. кип. 96,5—97,5°/1 *мм*, $n^{20}D$ 1,4705. Присоединение серы проходит с сильным разогреванием. Получены соединения типа $CH_3CHOP(S)(OR)OCH_2$ (даны R, т. кип. в °C/*мм*, $n^{20}D$, $d_0{}^{20}$): CH_3, 136—138/2,5, 1,4930, 1,3001; C_2H_5, 102—104/0,5, 1,4762, 1,2072; *н*-C_3H_7, 99—101/0,2, 1,4662, 1,1221; *изо*-C_4H_9, 86,5—88/0,12, 1,4705, 1,1232; *н*-C_6H_{13}, 118,5—119/0,15, 1,4725, 1,0891. II ($R = C_2H_5$) с разогреванием присоединяет Se, давая $CH_3CHOP(Se)(OC_2H_5)OCH_2$ выход 4,7%, т. кип. 107°/0,125 *мм*, $n^{20}D$ 1,4923. При стоянии выделяет красную модификацию Se. З. К.

78191. Синтетические растительные гормоны. Часть III. Арилоксиметилфосфонаты. М а г у а й р, Ш о у (Synthetic plant hormones. Part III. Aryloxymethylphosphonates. M a g u i r e M. H. (M i s s), S h a w G.), J. Chem. Soc., 1955, June, 1756—1760 (англ.)

В поисках растительных гормонов получены фосфорные аналоги феноксиуксусной к-ты $ArOCH_2P(O)(OC_2H_5)(OH)$ (I) и $ArOCH_2P(O)(OH)_2$ (Ia) ($Ar = 2,4\text{-}Cl_2C_6H_3$ (II), *о*-ClC_6H_4 (III), 2,4,5-$Cl_3C_6H_2$ (IV), *n*-ClC_6H_4 (V), *м*-ClC_6H_4 (VI), 2,4,6-$Cl_3C_6H_2$ (VII)) р-цией ArONa с $JCH_2PO(OC_2H_5)_2$ (VIII). Сначала протекает деалкилирование VIII с образованием Na-соли $JCH_2PO(OC_2H_5)(OH)$ (IX), которая с ArONa дает Na-соль I. Гидролизом I получают Ia. I (Ar = II и III) заметно ускоряет рост гороха, всходов пшеницы. I (Ar = IV) задерживает рост всходов сурепицы. 2,4-$Cl_2C_6H_3ONa$ (X) с VIII не реагирует в спирте (кипячение 24 часа). При кипячении в толуоле 24 часа 20 *г* VIII и 13,3 *г* X получают 6,5 *г* VIII и 2,4-$Cl_2C_6H_3OC_2H_5$ (XI). При нагревании 5 *г* X и 5 *г* VIII (160—170°, 1 час) получают 1,7 *г* VIII и 2,5 *г* I (Ar = II), т. пл. 79—81° (из C_6H_6-петр. эф.), который при кипячении с 8 *мл* конц. HCl (к-ты) 4 дня дает 0,9 *г* Ia (Ar = II); т. пл. 141—143° (из $CH_3COOC_2H_5$-петр. эф.), для соли с 2 *н*-$C_5H_{11}NH_2$ (XII) т. пл. 221—223° (из сп.-эф.). При нагревании 7 *г* *о*-ClC_6H_4ONa (XIII) с 13 *г* VIII (160—170°, 1 час) получают 3 *г* *о*-$ClC_6H_4OC_2H_5$ (XIV), 1,3 *г* VIII и 0,2 *г* I (Ar = III), т. пл. 86—88° (из CCl_4-петр. эф.), 1,5 *г* IX, т. пл. 46—49° (из CCl_4-петр. эф.), который с конц. HCl (к-той) (кипячение 2,5 часа) дает $JCH_2P(O)(OH)_2$. Для соли с 2 XII т. пл. 162° (из *изо*-C_3H_7OH). 14 *г* XIII и 13 *г* VIII в тех же условиях дают 5,5 *г* XIV и 7,7 *г* I (Ar = III), который при гидролизе дает Ia, т. пл. 133—134° (из ацетона-C_6H_6-CCl_4). XIII и VIII (1 : 2) (160—170°, 1,5 часа) дают XIV, IX и VIII. 20,5 *г* 2,4,5-$Cl_3C_6H_2ONa$ и 13 *г* VIII (190—200°, 1 час) дают 10,1 *г* Na-соли I (Ar = IV) (с 2,5 H_2O), т. пл. 191—193° (из *изо*-C_3H_7OH), из которой получают 9,1 *г* I (Ar = IV), т. пл. 97° (из CCl_4), 9,2 *г* 2,4,5-$Cl_3C_6H_2OC_2H_5$, т. кип. 256—264°, т. пл. 42—43°. Для Ia (Ar = IV) (с 0,5 H_2O) т. пл. 179—180° (из ацетона-C_6H_6). Аналогично получены следующие в-ва (перечисляются в-ва, Ar, т. пл. в ° С): Na-соль I, V, 286—287 (из *изо*-C_3H_7OH); Ia, V, 155—156 (из ацетона-CCl_4); соль I с $C_6H_5CH_2SC(NH)(NH_2)$, VI, 137—138 (из $CH_3COOC_2H_5$-петр. эф.); соль Ia с 2 XII (моногидрат), VI, 160—180 (разл.; из *изо*-C_3H_7OH); I, VII, 167 (из CCl_4-петр. эф.); Ia, VII, 217—218 (из ацетона-CCl_4). 9,2 *г* C_6H_5ONa и 9,2 *г* VIII в подобных условиях дают 3,7 *г* фенетола и Ia (с 0,25 H_2O), т. пл. 139—141° (из ацетона-CCl_4), для соли с 2 XII (с 0,5 H_2O) т. пл. 170° (разл.; из *изо*-C_3H_7OH). Часть II см. РЖХим, 1956, 19341. В. Г.

78192. Исследования фосфорорганических соединений 1. Хлорирование O,O-диэтилдитиофосфорной кислоты. Х у Б и н - ф а н, Л и Ш о у - ч ж э н ь, Ч э н ь В а н ь - и (有機磷化合物的研究. I. 二硫代磷酸O,O二乙酯的氯化反應. 胡秉方，李首貞，陳萬義)，化學學報， Хуасюэ сюэбао, Acta chim. sinica, 1956, **22**, № 1, 49—54 (кит.)

Обсуждается механизм хлорирования $(C_2H_5O)_2PSSH$ (I) (Fletcher J. H. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1950, **72**, 2461; Malatesta L., Laverone F., Gazz. chim. ital., 1951, **81**, 596), который включает образование промежуточных продуктов $[(C_2H_5O)_2PS]_2S_2$, $(C_2H_5O)_2PSSCl$ (II) (доказан образованием $(C_2H_5O)_2PSSC_2H_5$ (III) при р-ции с $(C_2H_5)_2Hg$). III выделен в виде соли с $2HgCl_2$, выход 20%, т. пл. 114°. Выделено также кристаллич. в-во, которому приписано строение $[(C_2H_5O)_2PS]_2S_3$ (IV), т. пл. 72°; IV при дальнейшем хлорировании дает $(C_2H_5O)_2PSCl$ (V) и S_2Cl_2. Образование IV зависит от т-ры р-ции. II разлагается при нагревании, давая V и S. Превращение I в V идет лучше с S_2Cl_2. В. Г.

78193. О селененовых кислотах. Сообщение III. Получение селененовых кислот восстановлением селениновых кислот фосфорноватистой и фосфористой кислотами. Р е й н б о л ь д т, Г и с б р е х т (Über Selenensäuren. III. Mitteilung. Bildung von Selenensäuren durch Reduktion von Seleninsäuren mittels Unterphosphoriger und Phosphoriger Säure. R h e i n b o l d t H e i n r i c h, G i e s b r e c h t E r n e s t o), Chem. Ber., 1955, **88**, № 12, 1974—1978 (нем.)

Восстановление $ArSeO_2H$ (I) в ArSeOH (II) с помощью H_3PO_2 (III) и H_3PO_3 (IV) протекает значительно медленнее, чем гидразином и меркаптанами (см. сообщение II, РЖХим, 1956, 29078), и зависит от pH и т-ры. Водн. р-ры NaH_2PO_2·H_2O (V), pH 8,47, при многочасовом нагревании не восстанавливают I. Восстановление 2-нитро-4-метилбензолселениновой к-ты (VI) с помощью III при молярном соотношении 2 : 1 в солянокислом р-ре (pH 0,74—0,59, 28 час., 20°) приводит к II с выходом в 50%, нагревание (97°) на водяной бане (6—18 час.) увеличивает выход II до 70%. При молярном соотношении 1: 1 (pH 0,62, 97°, 6—12 час.) восстановление протекает с выходом II до 93%. Избыток III (1 : 1,7) не приводит к образованию ArSe·SeAr (VII). Нагреванием (97°, 6 час.) 5 ммолей I с 10 ммолями V в 55 *мл* HCl (pH 0,62) получены II, даны Ar, выход в %, т. пл. в °C: 2-NO_2-4-ClC_6H_3, 91, 184—185; 2-NO_2-4-BrC_6H_3, 90,6, 171—172; 2,4-$(NO_2)_2C_6H_3$, 93, т. разл. 258—260°; 2-NO_2-4-$CH_3OC_6H_3$, 94,3, 168—169; антрахиноил, 93,4, т. размягч. 250°. Бензол-(VIII), 2-хлор-2-метоксибензол-(IX) и 4-нитробензолселениновые (X) к-ты при взаимодействии с III в молярном соотношении 1 : 1 (pH 1,14—0,59, 20°) восстанавливаются частично до VII. При молярном соотношении 1 : 1,5 VII образуются с колич. выходом. Из 2 ммолей VIII, IX или X с 3 ммолями V в 50 *мл* HCl (pH 0,79) при 20° получены VII, даны Ar, выход в % т. пл. в °C: фенил-(XI), 95,6, 60—62; 2-метоксифенил-, 93,7, 89—90; 4-нитрофенил-(XII), 96,6, 181—182. IV в водн. р-рах (pH 1,43), а также при pH 1,2—0,83 не восстанавливает I. Восстановление VI при молярном соотношении 1 : 1 (pH 0,79, 97°, 12 час.) протекает с выходом не более 25%. 100%-ный избыток IV повышает выход до 50%, при этом не наблюдается образования VII. Из 2 ммолей VIII или X с 3 ммолями IV в 50 *мл* HCl (pH 0,78, 97°, 2 часа) получены VII, даны Ar, выход в %, т. пл. в °C: XI, 41,5, 61—62; XII, 42,1, 181—182; Увеличение IV до 6 ммолей не увеличивает выход. З. К.

78194. О селененовых кислотах. Сообщение IV: 2-бензоилбензолселененовая кислота. Р е й н б о л ь д т, Г и с б р е х т (Über Selenensäuren, IV. Mitteilung: 2-Benzoyl-benzol-selenensäure- (1). R h e i n b o l d t H e i n r i c h, G i e s b r e c h t E r n e s t o), Chem. Ber., 1956, **89**, № 3, 631—636 (нем.)

XUM

Показано, что o-$C_6H_5COC_6H_4SeO_2H$ (**I**), так же как o-$NO_2C_6H_4SeO_2H$ (**II**), восстанавливается $NH_2NH_2 \cdot H_2SO_4$ (**III**), H_3PO_3 (**IV**), H_3PO_2 (**V**) и эквимолярным кол-вом C_2H_5SH (**VI**) только до o-$C_6H_5COC_6H_4SeOH$ (**VII**), и лишь избыток **VI** пригодит к образованию $(o$-$C_6H_5COC_6H_4Se)_2$ (**VIII**). Такая устойчивость **I** и **II** объясняется наличием водородной связи между кислотным Н и СО- (у **II** соответственно NO-)-группой. В отличие от **II**, **I** неустойчива при хранении. Диазотируют обычным методом 0,15 моля o-$NH_2C_6H_4COC_6H_5$, устраняют избыток HNO_2 и HCl мочевиной и $NaOCOCH_3$, прибавляют р-р 0,16 моля KSeCN в 100 *мл* ледяной воды, нагревают до 80°, и оставляют на 12 час. Осадок o-$C_6H_5COC_6H_4SeCN$ (**IX**) отфильтровывают и сушат, выход 83,8%, т. пл. 104,5—105,5° (из сп.). Действием Br_2 в $CHCl_3$ при 0° **IX** превращают в o-$C_6H_5COC_6H_4SeBr$ (**X**), выход 97,7%, т. пл. 100—100,8° (из петр. эф.). Если р-цию проводить с избытком Br_2, образуется o-$C_6H_5COC_6H_4SeBr_3$, (**XI**), выход 89,1%, т. пл. 119—120°. При нагревании **XI** превращается в **X**. 0,025 моля **XI** обрабатывают р-ром 20 *г* $Na_2CO_3 \cdot H_2O$ в 150 *мл* воды при 40°, затем подкисляют HCl (1 : 1), получают **I**, выход 98,2%, т. пл. 184—185° (из *изо*-C_3H_7OH). 10 ммолей измельченной **I** вносят при размешивании в р-р 5,5 ммоля **III** в 100 *мл* воды, оставляют смесь на 24 часа, затем нагревают 15 мин. на кипящей водяной бане, осадок промывают 5%-ным р-ром соды и водой; выход **VII** 99,6%. **VII** размягчается при 65—70° и разлагается при 140°. Восстановление **I** в HCl-среде с помощью **V** и особенно **IV** проходит хуже. Взаимодействие 3 ммолей **I** и 6 ммолей **VI** дает **VII** с выходом 98,6%, при соотношении **I** и **VI** = = 1 : 5 получается **VIII** с выходом 92,8%, т. пл. 116—117°. **VIII** был получен так же при 20 мин. пропускании SO_2 в горячий спирт. р-р **I**, подкисленный несколькими каплями HJ, выход 90,4%. Ф. В.

78195. Действие элементарного фтора на органические соединения. XIX. Новый тип реактора, снабженного соплом для фторирования. Тычковский, Бигелоу (The action of elementary fluorine upon organic compounds. XIX. A new jet fluorination reactor. Tyczkowski Edward A., Bigelow Lucius A.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 11, 3007—3008 (англ.)

Новый реактор для фторирования представляет собой две пустотелые вертикальные трубы, снабженные сверху термометрами и соединенные между собой узкой трубкой. Первая труба латунная (длина 600 и диам. 62,5 *мм*) является собственно реактором; снизу, примерно наполовину длины этой трубы вставлена трубка (диам. 25 *мм*) с раструбом, у основания которого имеются небольшие отверстия и, наконец, в эту трубку вставлена третья (диам. 3 *мм*), заканчивающаяся соплом (диам. сопла ~1 *мм*, длина ~2 *мм*); сопло расположено чуть выше отверстий раструба предыдущей трубки. Вторая широкая труба (длина 750 и диам. 43,75 *мм*), сделанная из железа, заканчивается внизу узкой трубкой, к которой последовательно присоединяются 2 приемника (первый охлаждается смесью ацетона и второй жидким воздухом); первая труба обогревается только вверху, вторая по всей длине. Через трубку с соплом, под небольшим давлением подается смесь фторируемого соединения и N_2, а через вторую внутреннюю трубку F_2; продукты р-ции конденсируются в приемниках, очищаются от HF и подвергаются ректификации. Процесс протекает спокойно, при низкой т-ре, практически без разрушения углеродного скелета фторируемого соединения. Так, при фторировании C_2H_6, подаваемого со скоростью 0,08 моля в 1 час (отношение $F_2 : C_2H_6 : N_2 = 6 : 1 : 12$), процесс протекает при 64° и из полученной смеси газообразных продуктов выделен в основном C_2F_6, выход 83%. Приведен чертеж реактора. Авторы предполагают, что новый реактор может быть использован для фторирования и других летучих органич. соединений. Сообщение XVIII см. РЖХим, 1954, 35886. Р. С.

78196. Химия перфторированных эфиров. III. Синтезы ω-трихлорметилперфторацилхлоридов расщеплением циклических перфторированных эфиров. Тирс (The chemistry of perfluoro ethers. III. Synthesis of ω-trichloromethylperfluoroacyl chlorides by cleavage of cyclic perfluoro ethers. Tiers George Van Dyke), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 24, 6704—6706 (англ.)

При действии $AlCl_3$ (**I**) на $CF_2(CF_2)_3O$ (**II**) и $CF_2(CF_2)_4$—O (циклические) (**III**) получают соответственно $CCl_3(CF_2)_2COCl$ (**IV**) и $CCl_3(CF_2)_3COCl$ (**V**). При гидролизе **IV** получают CCl_3-$(CF_2)_2COOH$ (**VI**). Из Na-соли **VI** при нагревании в вакууме образуется $CCl_3CF = CF_2$ (**VII**), строение которого доказано ИК-спектром. 0,1 моля **II** и 0,1 моля **I** нагревают 13 час. в автоклаве при 170°. После разгонки получают **IV**, выход 55%, т. кип. 148°, $n^{25}D$ 1,4105; амид, т. пл. 126,5—127° (из CCl_4). Из 0,075 моля **III** (т. кип. 34°) и 0,1 моля **I** (13 час., 180°) получают **V**, выход 54%, т. кип. 165°, $n^{25}D$ 1,3966; амид, т. пл. 138,3—138,4° (из CCl_4). Из 0,106 моля **IV** и 0,106 моля воды при стоянии количественно выделяется HCl, получают **VI**, выход 81%, т. кип. 212°, $n^{26}D$ 1,4132. 0,049 моля Na-соли **VI** нагревают при 250—280° в вакууме; выход **VII** 50%, т. кип. 89—91°, $n^{25}D$ 1,4027. Сообщение II см. РЖХим, 1956, 68392. С. И.

78197. Окисление полигалоидсодержащих соединений. Часть I. Фотохимическое окисление некоторых фторалканов. Франсис, Хасельдине (Oxidation of polyhalogeno-compounds. Part I. Photochemical oxidation of certain fluoroalkanes. Francis W. C. Haszeldine R. N.), J. Chem. Soc., 1955, July, 2151—2163 (англ.)

Соединения типа $CF_3(CF_2)_nCFXY$ (**I**) (где X и Y = H, F, Cl, Br, J) легко подвергаются фотохим. парофазному окислению, проводившемуся путем облучения УФ-светом смеси **I** и O_2 (без добавок либо в присутствии таковых), помещенной в кварцевые или из стекла пирекс трубки диам. 2—4 *см* и с толщиной стенок 1,5—2 *мм*. Источник УФ-света располагался на расстоянии 5—15 *см*. В указанных условиях CHF_3, CF_3Cl, CF_3Br, CF_2ClBr, CF_2Br_2 и CF_3J окисляются с образованием COF_2, CO_2, свободных Br_2, J_2 и SiF_4 (последний вследствие взаимодействия промежуточных продуктов р-ции со стеклом). Скорость фотохим. разложения в этом ряду увеличивается в указанном порядке. Фотохим. окисление производных пропана — C_3F_7H, C_3F_7Cl, C_3F_7Br и C_3F_7J, протекает с полным разрушением углеродной цепи и образованием COF_2, CO_2, SiF_4 и галогенов; скорость процесса в указанном ряду увеличивается. При незначительном изменении строения исходных в-в этого ряда, а также при проведении р-ции в присутствии Cl_2, Br_2, воды и водн. щелочей в значительной степени подавляется разрушение углеродной цепи и образуются производные перфторкарбоновых к-т C_2F_5COF (**II**) и CF_3COF (**III**) и др. Так, в результате 28 час. облучения смеси 0,00197 моля $C_2F_5CFCl_2$ и 0,008 моля O_2 окисление протекает на 38% и, наряду с COF_2, CO_2 и др., получены **II**, выход 21%, т. кип. — 26,5°, и **III**, выход 2%. С большими выходами **II** и **III** образуются при использовании $C_2F_5CFClBr$ (**IV**) (т. кип. 54°) и особенно C_2F_5CFClJ (**V**). При облучении 0,0022 моля **IV** и 0,0088 моля O_2 в течение 10 час. окисление протекает на 40%, получены **II**, выход 45%, и **III**, выход 8%. При облучении 0,00242 моля **V** и 0,0096 моля O_2 в течение 30 мин. окисление протекает на 75%, получены **II**, выход 65%, и **III**, выход 3%. Авторы полагают, что этот метод может быть использован для превращения соединений типа $CF_3(CF_2)_n$ CFClJ в перфторкарбоновые к-ты. Cl_2 и, особенно, Br_2 являются сенсибилизаторами процесса фотохим. окисления рассматриваемых в-в. Предотвращая, практически полностью, разложение углеродной цепи, они способствуют увеличению скорости р-ции. Особенно эффективно действие Cl_2 и Br_2 в присутствии воды. Для получения оптимальных условий превращения **I** в R_FCOF (где R_F —

ХИМ

перфторалкильный радикал) необходимо: 1) возможно более низкое начальное давление в реакционном сосуде; 2) относительно большое соотношение O_2 : **I**; 3) использование в качестве сенсибилизаторов р-ции Cl_2 или Br_2, особенно в присутствии H_2O и 4) наличие в месте окисления CFXY-группы (где X и Y = H, Cl, Br или J). Приведен механизм фотохим. окисления. Р. С.

78198. ω-Фторацетофенон. II. Замещения во фторметильной группе ω-фторацетофенона. Бергман, Калмус, Вромен (ω-Fluoroacetophenone. II. Substitutions in the fluoromethyl group of ω-fluoroacetophenone. Bergmann Felix, Kalmus Abraham, Vromen Sander), J. Amer. Chem., Soc. 1955, **77**, № 9, 2494—2496 (англ.)

Показано, что только один атом водорода CH_2F-группы в $C_6H_5COCH_2F$ (**I**) может быть замещен на галоид. $C_6H_5COCH_2F \rightarrow C_6H_5COCHFX$ (**II**), где X = Cl (**а**), Br (**б**), J (**в**) SCN (**г**). При взаимодействии **II (а и б)** с нуклеофильными реагентами происходит замещение только X. **II (а, б и в)** обладают сильным лакримагенным действием и вызывают головную боль. **IIа** получен в результате обработки 10 *г* **I** SO_2Cl_2 (15 *г*) (15—16 час., 20°), выход 75%, т. пл. 44,5° (из петр. эф.); дисемикарбазон, т. пл. 236—237° (из бутилацетата-пиридина); диоксим, т. пл. 172—173° (из разб. сп.); ди-2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 280° (из пиридина, разл.); **IIб** получен при обработке р-ра 13,8 *г* **I** и 0,2 *г* $AlCl_3$ в 20 *мл* сухого эфира бромом (16 час., 0°), с последующим удалением избытка Br_2 сухим воздухом, выход 100%, т. пл. 54—54,5° (из лигр.). К р-ру 4,3 *г* **IIб** в 20 *мл* спирта добавлено 3,3 *г* KJ в 3 *мл* воды и 30 *мл* спирта; через 12 час. отделяли KBr и спирт удалялся, выход **IIв** 98%, т. пл. 67—68° (из петр. эф.). **IIг** получен в результате обработки р-ра 2,5 *г* NH_4CNS в 20 *мл* спирта р-ром 5 *г* **IIб** в 10 *мл* спирта (12 час., 20°). Выход **IIг** 88%, т. пл. 62° (из лигр.). При суспендировании 5 *г* **IIб** в 10 *мл* 40%-ного р-ра $(CH_3)_3N$ в воде с последующим упариванием воды, добавлении второй порции р-ра амина и вторичном упаривании реакционной смеси получен $C_6H_5COCHFN^+(CH_3)_3Br$, выход 55%, т. пл. 159—160° (из $CH_3CHOHCH_3$); перхлорат, т. пл. 190—191° (из воды). Авторы отмечают, что атом F в **II (а — г)** обладает известной подвижностью, что подтверждается получением указанных диоксима, дисемикарбазона и ди-2,4-динитрофенилгидразона. Представляет интерес взаимодействие **I** с C_6H_5CHO, в результате которого получен $C_6H_5COCF = CHC_6H_5$ (**III**): к 46 *мл* 10%-ного р-ра NaOH добавлен р-р 10 *г* **I** в 20 *мл* спирта, а затем при т-ре <23° 10 *г* C_6H_5CHO. Смесь выдерживалась 16 час. Выпавшее масло отделялось и подвергалось перегонке с паром для удаления C_6H_5CHO. Остаток кристаллизовался из бутилацетата. После удаления 1,6 *г* кристаллич. в-ва неустановленного строения, т. пл. 184—185° (из бутилацетата), маточный р-р подвергался перегонке в результате которой получен **III**, выход 40%, т. пл. 59—60° (из CH_3OH); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 274—275° (из бутилацетата). Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 908. Р. С.

78199. Синтезы дейтерированного диметилкарбоната. Рено, Литч (Synthesis of deuterated dimethyl carbonate. Renaud R., Leitch L. C.), Canad. J. Chem., 1956, **34**, № 2, 181—182 (англ.)

$(CD_3)_2CO_3$ был получен при нагревании в запаянной трубке 10,0 *г* CD_3Br и 13,8 *г* Ag_2CO_3 при 60°, 65 час., выход ~100%, т. кип. 89—90°, $n^{20}D$ 1,3677, содержание D 98 *ат.* %. При р-ции CH_3J с Ag_2CO_3 выход $(CH_3)_2CO_3$ 75%. З. П.

78200. Синтез метил-D_3-формиата. Рено, Литч (Synthesis of methyl-d_3 formate. Reneud R., Leitch L. C.), Canad. J. Chem., 1956, **34**, № 2, 179—180 (англ.)

$HCOOCD_3$ (**I**) получен в результате переэтерификации *н*-бутилформиата (4,5 *г*) и $C_3H_7COOCD_3$ (**II**) (4,1 *г*) при перегонке на колонке с 3 каплями H_2SO_4. Выход **I** 61%, т. кип. 31—32°, $n^{20}D$ 1,3431, содержание D 97,6 мол. %. Сравнение масс-спектров **I** и метилформиата говорят о том, что H легче отрывается от формоксигруппы, чем от метильной. **II** получен нагреванием в запаянной трубке эквимолекулярных кол-в C_3H_7COOAg и CD_3Br (**III**) 16 час. при 80°, выход ~100%, $n^{20}D$ 1,3879. **III** получен действием р-ра Br в CCl_4 на CD_3COOAg, выход 89,3% при 0°, давление паров 679 *мм* при 0°; содержание D 97,8 мол. %. З. П.

78201. Органические дейтеросоединения. XIV. Получение дейтерированных метилбензолов. Рено, Литч (Organic deuterium compounds. XIV. Preparation of deuterated methyl benzenes. Renaud R., Leitch L. C.), Canad. J. Chem., 1956, **34**, № 2, 98—102 (англ.)

Описан синтез толуола-α-D_3 (**I**), *о*-хлортолуола-α-D_3 (**II**) и *м*-ксилола-α,α[1]-D_6 (**III**) из бензотрихлорида (**IV**), *о*-хлорбензотрихлорида (**V**) и α,α[1]-гексахлор-*м*-ксилола (**VI**) соответственно действием CH_3COOD (**VII**) и Zn. Установлено, что выход **I** зависит от изотопной чистоты **VII**. Лучшая изотопная чистота **VII** достигается получением из CH_3COCl (**VIII**). 60 *мл* **VIII**, перегоняют над 10 *мл* $C_6H_5N(CH_3)_2$, затем прибавляют еще 5 *мл* $C_6H_5N(CH_3)_2$ и перемешивают 2 часа. К перегнанному **VIII** медленно прибавляют 14,7 *мл* D_2O (99,6%) при перемешивании. После прибавления D_2O перемешивают еще 2 часа. Выделяющийся DCl собирают в ловушку, охлажд. жидким N_2. Перегоняют **VII**, практически свободную от DCl. Выход почти теоретич. Для получения **I** к суспензии из 45 *мл* **VII**, 200 *мл* безводн. эфира и 30 *г* Zn-пыли при 3° прибавляют при перемешивании (4 часа) р-р 0,1 моля **IV** в 100 *мл* эфира. Затем перемешивают еще 3 часа и прибавляют 200 *мл* воды. Из эфирного слоя выделяют перегонкой на колонке **I**, выход 78%, $n^{20}D$ 1,4953. **I** содержит в мол. % 95,6 $C_6H_5CD_3$, 4,1 $C_6H_5CHD_2$ и 0,3 $C_6H_5CH_2D$. **II** и **III** получены аналогичным способом из **V** и **VI** соответственно. Выход **III** 63%, $n^{20}D$ 1,4934, содержание $C_6H_4(CD_3)_2$ 94 мол. %. Авторы рассматривают механизм р-ции. Сообщение XIII см. РЖХим, 1956, 12737. З. П.

78202. Органические дейтеросоединения. XV. Синтез некоторых дейтерированных алканов. Леблан, Морс, Лич (Organic deuterium compounds. XV. Synthesis of some deuterated alkanes. Leblanc Mary Elaine, Morse A. T., Leitch L. C.), Canad. J. Chem., 1956, **34**, № 3, 354—358 (англ.)

Разработан метод получения дейтерированных алканов (ДА) дегалогенированием соответствующих галогенидов с помощью Zn-пыли в р-ре D_2O или D_2O-диоксан. Из C_2H_5J, CH_3CHBr_2 и CH_3CCl_3 этим методом с высокими выходами получены соответственно C_2H_5D, CH_3CHD_2 и CH_3CD_3. Аналогично из CH_3J, CH_2Br_2, $CHCl_3$ и CCl_4 получены соответственно CH_3D, CH_2D_2, CHD_3 и CD_4. Изотопная чистота полученных ДА во всех случаях выше 90%. Метод применим для синтеза высших ДА. При получении CH_3CD_3 из CH_3CCl_3, а также CH_3CHD_2 из CH_3CHBr_2 в незначительном кол-ве образуются 2,2,3,3-тетрахлорбутан, т. пл. 173—174° и соответственно 2,3-дибромбутан. Авторами показано, что получение ДА дегалогенированием соответствующих галогенидов с помощью Zn-пыли в р-ре CH_3COOD по ранее описанному методу (Schissler D. O., Thompson S. O., Turkevich I., Discussions Faraday Soc., 1951, № 10, 46) сопровождается побочными р-циями и приводит к ДА с низким содержанием дейтерия. Применение в качестве р-рителя $(CH_3CO)_2O$ или диоксана при дегалогенировании CH_3CCl_3 с помощью Zn и CH_3COOD подавляет нежелательные побочные р-ции и повышает выход CH_3CD_3 до 78%, однако содержание дейтерия в CH_3CD_3 остается невысоким (21—70 мол.% при работе в р-ре $(CH_3CO)_2O$ и 51—81,8 мол. % в р-ре диоксана). К перемешиваемой суспензии 15 *г* Zn-пыли в 25 *мл* CH_3CCl_3 прибавляют за 4 часа 4 *мл* D_2O, образовавшийся дейтероэтан (**I**) улавливают в ловушке, охлаждаемой жидким N_2, и перегоняют, выход **I** 1,6 *мл* при —100°, содержание CH_3CD_3 93,5 мол. %. К 5 *г* Zn-пыли и 15 *мл* $Br(CH_2)_2Br$, перегнанного в вакууме через трубку с аскаритом-$CaCl_2$, прибавляют при перемешивании за 3 часа 3 *мл* D_2O, выход **I** 1 *мл* при —100°,

XUM

содержание CH_3CHD_2 98,7 мол. %. 15 *г* Zn-пыли и 40 *мл* C_2H_5J перемешивают до тех пор, пока весь Zn превратится в C_2H_5ZnJ и прибавляют D_2O, выход **I** 5,4 *мл* при —100°, содержание C_2H_5D 97 мол. %. 8 *г* D_2O прибавляют за 2 часа к кипящей суспензии 35 *г* Zn-пыли в 60 *мл* CCl_4, выход дейтерометана (**II**) 90% с содержанием 97,5% мол. CD_4 и 2,5 мол.% CHD_3. Аналогично из 60 *мл* $CHCl_3$, 25 *г* Zn-пыли и 6 *мл* D_2O почти с колич. выходом получают **II** с содержанием 93,2 мол. % CHD_3, 4,76 мол. % CH_2D_2 и 1,43 мол. % CH_3D; из 50 *мл* CH_2Br_2, 18 *г* Zn-пыли и 5 *мл* D_2O почти с колич. выходом образуется **II** с содержанием 93,1 мол. % CH_2D_2, 5,9 мол. % CH_3D 1,1 мол. % CH_4, а из 30 *мл* CH_3J, 10 *г* Zn-пыли и 3 *мл* D_2O почти с колич. выходом получают **II** с содержанием CH_3D 98 мол. %. Л. Х.

78203. Метод синтеза ацетилсалициловой кислоты, меченной в карбоксиле. Борст, Кристиан (A method of synthesizing C^{14} carboxyl acetylsalicylic acid. Borst Wilbur R., Christian John E.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1956, **45**, № 1, 23—26 (англ.)

Ацетилсалициловая к-та, меченная C^{14} в карбоксиле (**I**), получена ацетилированием меченой салициловой к-ты (**II**). **II** получают 16 час. взаимодействием $C^{14}O_2$ (из 860 *мг* $BaC^{14}O_3$ с радиоактивностью 3 *μкюри*) с 2,5 *г* сухого C_6H_5ONa при 140° и 5 *ат*, выход 28,8%, удельная радиоактивность (*а*) 1,56 *μкюри/мг*. Наряду с **II** образуется *п*-оксибензойная к-та, выход 41,2 *мг*, *а* 2,035 *μкюри/мг*. **II** разбавляют нерадиоактивной салициловой к-той до *а* 0,5 *μкюри/мг* и ацетилируют, выход **I** 51,5%, *а* 0,45 *μкюри/мг*. Из маточных р-ров дополнительно выделяют 30,7% **I** с *а* 0,59 *μкюри/мг*. Описана аппаратура для синтеза **II**. Л. Х.

78204. Синтез предшественников и продуктов распада лигнина, меченных C^{14}. Крацль, Биллек, Граф, Шверс (Über die Synthese von mit ^{14}C markierten Vorstufen und Abbauprodukten des Lignins. Kratzl K., Billek G., Graf A., Schweers W.), Monatsh. Chem., 1956, **87**, № 1, 60—70 (нем.)

Для изучения биогенеза боковой цепи кониферилового спирта (**I**) синтезированы креозол-[метил-C^{14}] (**II**), ванилиновый спирт-[карбинол-C^{14}] (**III**), ванилин-[карбонил-C^{14}] (**IV**) и ванилиновая к-та-[карбоксил-C^{14}] (**V**). Все эти соединения, а также их глюкозиды при введении в растении образовали в зоне камбия ярко выраженные, невымываемые следы C^{14}. Синтезирован также гваяцилацетон-[3-C^{14}] (**VI**), который образуется, как было показано авторами, при этанолизе (по Гибберту) конечного продукта дегидрополимеризации кониферилового спирта-[3-C^{14}] (**Ia**). Если бы **VI** удалось обнаружить в продуктах этанолиза **II**, **III**, **IV** и **V**, то вопрос о биогенезе боковой цепи **I** был бы, по-видимому, решен. Для изучения химизма биологич. процессов синтезированы также 2-оксипропиогваякон-[3-C^{14}] (**VII**), 2-этоксипропиогваякон-[3-C^{14}] (**VIII**) и ванилоилацетил-[3-C^{14}] (**IX**), являющиеся предполагаемыми конечными продуктами биологич. превращений **I**. **Ia** синтезирован по ранее описанному методу (РЖХим, 1954, 41236) по схеме: **IV** → феруловая к-та-[3-C^{14}] (выход 83%, т. пл. 170°) → ацетилферуловая к-та-[3-C^{14}] (выход 58%) → хлорангидрид ацетилферуловой к-ты (выход колич.) → **Ia** (выход 55%, радиоактивность (*а*) 0,225 *мкюри/ммоль*); получение **IV** также описано ранее (РЖХим, 1954, 30624). **II** с 55%-ным выходом получен восстановлением **IV** по Клемменсену, а глюкозид **II** синтезирован взаимодействием **II** с пентаацетилглюкозой в р-ре абс. C_6H_6 в присутствии р-ра BF_3 в анизоле с последующим омылением образовавшегося тетраацетилглюкокреозола-[метил-C^{14}], выход 42%, т. пл. 145—147° (из сп.), метанольным р-ром CH_3ONa, выход глюкозида **II** ~80%, т. пл. 169—170° (из воды), *а* 31,6·10^6 имп/ммоль мин. **III** получен гидрированием **IV** в спирт. р-ре над скелетным Ni при ~20° и нормальном давлении, выход 53%, *а* 31,6·10^6 имп/ммоль мин. Ввиду того, что превращение **III** в глюкозид обычными методами не удается, последний синтезирован восстановлением глюкозида **IV** 3%-ной амальгамой Na, выход 60%. **V** синтезирована из полученной ранее (РЖХим, 1954, 30624) бензилванилинсвой к-ты-[карбоксил-C^{14}] кипячением ее (1,5 часа, 120°) со спирт. р-ром HCl, выход **V** 66%, т. пл. 202—205° (из воды), а глюкозид **V** получен окислением ацетонового р-ра тетраацетилглюкованилина-[карбонил-C^{14}] щел. р-ром $KMnO_4$ с последующим отщеплением ацетильных групп от образовавшейся тетраацетилглюкованилиновой к-ты-[карбоксил-C^{14}] (выход 40%, т. пл. 173—178°) с помощью $Ba(OH)_2$, выход глюкозида **V** 50%, т. пл. 198—204°. **VI** синтезирован конденсацией **IV** с нитроэтаном с последующим восстановлением образующегося 1-гваяцил-2-нитропропена-[1-C^{14}] (**X**). **VII** получен по схеме: $CH_3CH_2C^{14}OONa \rightarrow CH_3CH_2C^{14}OCl \xrightarrow[AlCl_3]{\text{вератрол}} RC^{14}OCH_2CH_3$ (**XI**) $\xrightarrow{Br_2} RC^{14}OCHBrCH_3$ (**XII**) $\xrightarrow[(CH_3CO)_2O]{CH_3COONa} R'C^{14}OCH(OCOCH_3)CH_3 \xrightarrow{KOH}$ **VII**, где R = 4-окси-3-метоксифенил, а R′ = 4-ацетокси-3-метоксифенил. **IX** получен окислением **VII** медным купоросом, а **VIII** кипячением (14 час.) **VII** со спирт. р-ром HCl, выход 51%, т. кип. 125—130°/0,001 *мм*. 250 *мг* **IV** оставляют стоять на 5 дней с 0,15 *мл* $CH_3CH_2NO_2$, 0,25 *мл* абс. CH_3OH, 10 *мг* $CH_3NH_2 \cdot HCl$ и 8 *мг* Na_2CO_3, выход **X** 58%, т. пл. 102—103° (из сп.). 200 *мг* **X** в 2,2 *мл* спирта и 5,5 *мл* воды кипятят 5 час. с 450 *мг* Fe-опилок, 20 *мг* $FeCl_3$ и 0,2 *мл* конц. HCl, отгоняют спирт, экстрагируют C_6H_6 и остаток после отгонки C_6H_6 оставляют стоять для омыления образовавшегося оксима с 4 *мл* 7 н. H_2SO_4 (24 часа при ~20° и 4 часа при 40°), выход **X** 64%, т. кип. 120°/0,01 *мм*. К 710 *мг* $CH_3CH_2C^{14}OONa$ (из 1,97 *г* $BaC^{14}O_3$ с *а* 150 *μкюри*) в 3 *мл* CS_2 при —10° прибавляют 0,9 *мл* оксалилхлорида, выдерживают 15 мин. при 70°, охлаждают, прибавляют 4,2 *г* $AlCl_3$ и р-р 1,4 *мл* вератрола в 2,5 *мл* CS_2, кипятят 1 час и оставляют на ночь, выход **XI** 60%, т. кип. 110—120°/0,001 *мм*. К перемешиваемому р-ру 790 *мг* **XI** в 70 *мл* сухого $CHCl_3$ прибавляют за 15 мин. р-р 0,23 *мл* Br_2 в 15 *мл* $CHCl_3$, выход **XII** 94%. 1,062 *г* **XII** нагревают 4 часа на кипящей водяной бане с 2,1 *г* безводн. CH_3COONa и 7,5 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и выливают в 80 *мл* воды, выход **XIII** (после перекристаллизации из сп.) 42%. Р-р 483 *мг* **XIII** в 5 *мл* абс. CH_3OH кипятят 15 мин. с р-ром 0,5 *г* KOH в 5 *мл* CH_3OH, фильтруют, упаривают (в токе N_2), отфильтровывают К-соль **VII** (411 *мг*), растворяют ее в 1 *мл* воды и подкисляют 0,3 *мл* 40%-ной H_2SO_4, выход **VII** 87%, т. пл. 105°, *а* 14,8 *μкюри/ммоль*. 180 *мг* нагревают 2 часа при 100° с р-ром 520 *мг* $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ в 0,8 *мл* пиридина и 0,4 *мл* воды, прибавляют 6 *мл* воды и 2 *мл* конц. HCl и экстрагируют эфиром; остаток после отгонки эфира перегоняют при 0,005 *мм* (т-ра бани 120°), выход **IX** 73%, т. пл. 65°. Л. Х.

78205. 4-ацетиламинофлуорен-N^{15}. Савицкий, Рей, Глоклин (4-acetylaminofluorene-N^{15}. Sawicki Eugene, Ray F. E., Glocklin Vera), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 2, 243 (англ.)

4-ацетиламинофлуорен-N^{15} (**I**) получен по схеме: дифеновая к-та (**II**) → 4-карбамилфлуорен-N^{15} (**III**) → метиловый эфир N-4-флуоренилкарбаминовой-N^{15} к-ты (**IV**) → 4-аминофлуорен-N^{15} (**V**) → **I**. **II** получена окислением фенантрена 30%-ной H_2O_2 в CH_3COOH, выход 55%, т. пл. 229—232°. Циклизация **II** в присутствии H_2SO_4 приводит к 4-флуоренонкарбоновой к-те, т. пл. 223—224°, которая при восстановлении гидразином и NaOH в р-ре этиленгликоля превращается в 4-флуоренкарбоновую к-ту, выход 65%, т. пл. 190—191° (из толуола); последняя при обработке $SOCl_2$ дает хлорангидрид (**VI**), выход 95%, т. пл. 75—76° (из гексана). К охлаждаемой льдом с солью смеси 0,81 *г* NH_4NO_3,

ХИМ

содержащего 64 *ат.* % N^{15}, 10 *мл* безводн. диметилформамида и 5 *мл* триэтиламина прибавляют р-р 2,52 *г* **VI** в 10 *мл* диметилформамида, встряхивают 15 мин. при охлаждении, через 30 мин. при ~20° осаждают **III** р-ром NaOH, выход 86%, т. пл. 218—220° (из сп.). **III** может быть получен также с 90—95%-ным выходом при прибавлении ацетонового р-ра **VI** к конц. р-ру NH_3 (*d* 0,9). Горячий р-р 1,2 *г* **III** в 60 *мл* CH_3OH приливают при перемешивании к р-ру CH_3ONa (из 1,6 *г* Na и 100 *мл* CH_3OH), прибавляют по каплям 0,64 *мл* Br_2, кипятят 20 мин. упаривая до 2/3 первоначального объема, и выливают в 800 *мл* воды, выход **IV** 91%, т. пл. 124—125° (из гексана). При кипячении **IV** со спирт. р-ром KOH образуется **V**, выход 96%, т. пл. 115—116° (из гексана), ацетилирование которого $(CH_3CO)_2O$ в C_6H_6 приводит к **I**, выход 90—95%, т. пл. 200—201° (из гептана-бзл.). Л. Х.

См. также раздел: *Промышленный органический синтез* **и рефераты:** Соединения алифатич. 77954, 77962, 77963, 77967, 77975, 78009, 78703, 78997, 79123, 79124, 79393, 79397, 79433, 79558, 79724, 79839, 79842, 79869; алициклич. 77644, 77938, 77970, 77982, 78702; ароматич. 77653, 77849, 77937, 77947, 77948, 77969, 77973, 77981, 77988, 77991, 77994, 78002, 78004, 78704, 79121, 79122, 79296, 79308—79310, 79396, 79399—79402, 79404, 79702, 79703; гетероциклич. 77996, 79395, 79405, 79408—79410, 79412, 79414; элементорганич. 77845, 78700; с мечеными атомами 78249, 78254

ПРИРОДНЫЕ ВЕЩЕСТВА И ИХ СИНТЕТИЧЕСКИЕ АНАЛОГИ

78206. Установление строения фенилгидразонов сахаров. Мештер, Майор (Cukorfenilhidrazonok szerkezetének bizonyítása. Mester László, Major Ádám), Magyar tud. akad. kém. tud. oszt. közl., 1955, **6**, № 1-2, 189—200 (венг.)

Для установления строения фенилгидразонов (ФГ) сахаров и ацетилированных ФГ сахаров использована формазановая р-ция (ФР). В ФР участвуют ФГ альдегидной формы. Циклич. ФГ в ФР не участвуют. ФР проводится в мягких условиях в смеси спирта (**I**) и пиридина (**II**) при —5° действием р-ра диазобензола (**III**). При этом строение ФГ не изменяется. ФР дает возможность определять наличие циклич. и кол-во альдегидной формы ФГ. Рассмотрена мутаротация ФГ сахаров и определено содержание альдегидной формы при определенных $[\alpha]D$. 9,3 *г* анилина (**IV**) растворяют в смеси 25 *мл* конц. HCl и 25 *мл* воды и при 0—5° диазотируют р-ром 7,5 *г* $NaNO_2$ в 15 *мл* воды. Полученный диазотированный р-р **IV** разбавляют до 93 *мл*. 3,36 *г* D-галактозофенилгидразона (**V**) растворяют в смеси 30 *мл* **I** и 30 *мл* **II**, при —5° и перемешивая прибавляют по каплям р-р **III**, приготовленный из 1,3 *г* **IV**; через 10 мин. смесь выливают в 5 объемов ледяной воды; через сутки осадок отсасывают и получают D-галактодифенилформазан (**VI**), выход 2,84 *г*, т. пл. 167—168° (из C_4H_9OH). α-D-глюкозофенилгидразон (**VII**) не конденсируется с **III**. Р-р 3 *г* β-D-глюкозофенилгидразона (**VIII**) в 18 *мл* **I** и 18 *мл* **II** смешивают с р-ром **III** из 1,2 *г* **IV**, выход D-глюкодифенилформазана (**IX**) 1,8 *г*, т. пл. 177—178° (из C_4H_9OH). D-глюкозофенилгидразон типа Скраупа (**X**) с **III** не конденсируется. Р-р 5 *г* D-маннозофенилгидразона (**XI**) в 30 *мл* **I** и 170 *мл* **II** смешивают с р-ром **III** из 1,85 *г* **IV**, выход D-маннодифенилформазана (**XII**) 3 *г*, т. пл. 174—175° (из C_4H_9OH). 2,54 *г* L-рамнозофенилгидразона (**XIII**) в 25 *мл* **I** и 25 *мл* **II** конденсировали с **III** из 1 *г* **IV**, выход L-рамнодифенилформазана 78% (неочищ.), т. пл. 175° (из C_4H_9OH). 3 *г* **VI** растворяют в 18 *мл* **II** и 12 *мл* $(CH_3CO)_2O$; через 2 дня (~20°) смесь выливают в 300 *мл* воды; выпавшее красное масло промывают водой до его затвердевания и сушат над P_2O_5; выход пентаацетил-D-галактодифенилформазана (**XIV**) 3,65 *г*, т. пл. 142,5° (из сп.). **XIV** получен также конденсацией **III** с пентаацетил-D-галактозофенилгидразоном, выход 90%. Ацетилированием 0,5 *г* **XII** 3 *мл* $(CH_3CO)_2O$ в 5 *мл* **II** (~20°, 24 часа) получают 0,6 *г* пентаацетил-D-маннодифенилформазана (**XV**), т. пл. 95° (из абс. сп.). Ацетат ангидроманнозофенилгидразона не конденсируется с **III**. Конденсацией ацетата аль-маннозофенилгидразона с **III** получено в-во, не кристаллизующееся даже от затравки **XV**. Приготовлены р-ры ФГ сахаров в смеси **II** и **I**, измерены изменения их вращательной способности, и при отдельных величинах $[\alpha]D$ из основных р-ров отобраны пробы (0,001 моля) ФГ и конденсированы с 0,001 моля + 7,5% избытка **III** для определения кол-ва альдегидной формы. Приведены таблицы зависимости кол-ва выделенного формазана (в *г* и %) от величины $[\alpha]D$ для **V**, **VII**, **VIII**, **X**, **XI** и **XIII**. В. С.

78207. Химия рибозы и ее производных. Часть IV. 2,3-диметил-D-рибоза. Баркер, Смит (The chemistry of ribose and its derivatives. Part IV. 2:3-d-O-metnyl-D-ribose. Barker G. R., Smith D.C.C.), J. Chem. Soc., 1955, Apr., 1323—1326 (англ.)

Из метил-α,β-D-рибофуранозида (**I**), через метил-5-тритил-αβ-D-рибофуранозид (**II**), получена 2,3-диметил-D-рибоза (**III**). Положение 2,3 метильных групп установлено окислением **III** в γ-лактон 2,3-диметил-D-рибоновой к-ты (**IV**), превращением **III** в фенилозазон с потерей одной метильной группы и в метил-2,3-диметил-α,β-D-рибопиранозид (**V**), который после метилирования и гидролиза дал 2,3,4-триметил-D-рибопиранозу (**VI**). 5,4 *г* **I** (Barker, J. Chem. Soc., 1948, 2035) и 9,9 *г* $(C_6H_5)_3CCl$ в 100 *мл* пиридина выдерживают 7 дней (15°); выход **II** 12,1 *г*, стекловидная масса. 11,9 *г* **II** метилируют CH_3J (35 *мл* × 4) + Ag_2O (32 *г* × 4), кипячение по 1 часу; сироп очищают молекулярной перегонкой; выход 2,3-диметил-**II** (**VII**) 90%. Р-р 11,2 *г* **VII** в 250 *мл* $CHCl_3$ насыщают HCl (газом), через 2 часа (0°) выпаривают в вакууме, растирают с водой, к фильтрату прибавляют 1 н. NaOH до pH 7, выпаривают, извлекают CH_3OH, выпаривают, кипятят с 75 *мл* 2%-ного р-ра HCl в CH_3OH, взбалтывают с Ag_2O, фильтруют через уголь, выпаривают; выход **V** 3,3 *г*, т. кип. 130° (т-ра бани)/0,01 *мм*, $n^{19}D$ 1,4557. Р-р 0,51 *г* **V** в 5 *мл* 0,2 н. H_2SO_4 нагревают (95—100°) до постоянного вращения, фильтруют через Амберлит IR-4B(OH) («А»), выпаривают, подвергают молекулярной перегонке, получают **III**, сироп, $[\alpha]^{17}D$ — 16,6° (*c* 6,48; вода), $n^{16}D$ 1,4750; т. пл. *n*-толуолсульфонилгидразона 139—140°. 72 *мг* **III**, 175 *мг* фенилгидразина, 170 *мг* CH_3COOH и 5 *мл* воды нагревают (80°, 5 час.), выпаривают в вакууме досуха, растворяют в миним. кол-ве эфира, хроматографируют на Al_2O_3 (80 *г*), получают 22 *мг* фенилозазона 3-метил-D-рибозы, аморфный, т. пл. 135—140°. 11,4 *г* **VII** гидрируют с Pd/C (0,7 *г*; 12% Pd), фильтрат выпаривают, остаток извлекают смесью 50 *мл* воды и 50 *мл* C_6H_6, водн. слой выпаривают в вакууме; выход метил-2,3-диметил-α,β-D-рибофуранозида (**VIII**) 1,3 *г*, сироп, т. кип. 110° (т-ра бани)/0,01 *мм*, $n^{22}D$ 1,4554. 0,862 *г* **V** гидролизуют 1 н. H_2SO_4 (5 *мл*, 95—100°, 7 час.), фильтруют через «А», упаривают до 20 *мл*, окисляют Br_2 (1 *мл*, ~20°, 4 дня). Br^- удаляют Ag_2O, Ag^+ удаляют H_2S, фильтрат выпаривают, остаток (0,758 *г*) возгоняют в высоком вакууме; выход **IV** 0,670 *г*; т. пл. 77,5° (из этилацетата + эф., 1 : 1), $[\alpha]^{19}D$ —31,5° (начальное) → — 14,3° (381 мин.; *c* 17,39; вода). **IV**, через Na-соль, превращен в 2,3-диметил-D-рибоновую к-ту. На окисление 1 моля **III** (6,5 часа) расходуется 1,01 моля $NaJO_4$ и образуется 0,95 моля CH_2O. 1,0 *г* **V** метилируют $(CH_3)_2SO_4$ и NaOH (в N_2, 60°); выход рибозида 0,88 *г*, т. кип. 100° (т-ра бани)/15 *мм*, $n^{20}D$ 1,4451; его гидролизуют 1 н. HCl (95—100°, 3 часа). В гидролизате, хроматографией на бумаге (*н*-C_4H_9OH + H_2O) найдены

XUM

VI (R_f 0,62) и немного 2,3,5-триметил-D-рибозы (R_f 0,65); выход VI 13 *мг*, т. пл. 88,5—91° (из эф.-петр. эф.); т. пл. анилида 57,5—58,5° (из петр. эф.). 94 *мг* VI, 253 *мг* фенилгидразина и 260 *мг* CH_3COOH в 4 *мл* воды нагревают 2 часа (95—100°), выпаривают досуха; после двукратного хроматографирования получают фенилозазон 3,4-диметил-D-рибозы, т. пл. 141° (из водн. CH_3OH); аморфный, кристаллизуется при 140°. Часть III см. РЖХим, 1955, 16426. Е. А.

78208. Аммонолиз метил-2,3-ангидро-D-ликсофуранозида. Андерсон, Персивал (The ammonolysis of methyl 2 : 3-anhydro-D-lyxofuranoside. Anderson J.M., Percival Elizabeth), J. Chem. Soc., 1955, March., 1042—1043 (англ.)

Аммонолизом метил-2,3-ангидро-D-ликсофуранозида (I) с последующим ацетилированием получены α-(II) и β-(III)-изомер метил-3-ацетамидо-3-дезокси-D-арабофуранозида. II и III в подтверждение ранее высказанному мнению (РЖХим, 1956, 975) являются производными 3-амино-3-дезокси-D-арабинозы (IV), а не 2-амино-2-дезокси-D-ксилозы (V), так как ни II, ни III не конденсируются с ацетоном, тогда как V легко образует 3,5-изопропилиденпроизводное. Фуранозидное строение II и III доказано получением α-(VI) и β-(VII)-изомеров метил-3-ацетамидо-3-дезокси-2,5-ди-*n*-тозил-D-арабофуранозида и последующей заменой *n*-тозилоксигруппы при $C_{(5)}$ на J. В контрольных опытах с 2,3,4-трибензоил-6-*n*-тозил-α-D-маннопиранозидом (VIII) и *n*-толуолсульфамидом (IX) из VIII получен *n*-толуолсульфонат Na (X) с таким же выходом, как из VI и VII, из IX же X не получен, откуда следует, что в VI и VII *n*-тозильная группа не связана с аминогруппой сахара. 0,9 *г* α-I растворяют в 40 *мл* р-ра NH_3 в CH_3OH и нагревают (120°, 48 час.), упариванием получают 0,85 *г* сиропа, т. кип. 150—170/ /0,01 *мм*, который растворяют в 20 *мл* воды и 2 *мл* CH_3OH и перемешивают (5°, 90 мин.) с 24 *мл* амберлита IR-400 (бикарбонатная форма) и 0,6 *мл* $(CH_3CO)_2O$; фильтрованием и упариванием получают II, выход 0,52 *г*, т. пл. 120—121° (из ацетона), $[\alpha]^{22}D$ +124° (*с* 0,7; сп.); +134° (*с* 1,0; вода). 2,8 *г* α,β-I в 75 *мл* р-ра NH_3 в CH_3OH обрабатывают, как выше, к р-ру 1,01 *г* полученного сиропа в 20 *мл* сухого CH_3OH прибавляют 2,5 *мл* $(CH_3CO)_2O$, смесь оставляют на 18 час. (18°), разбавляют 10 *мл* воды, нейтрализуют $NaHCO_3$, фильтруют, упаривают досуха и извлекают $CHCl_3$; 0,76 *г* сиропа растворяют в смеси CH_3OH и ацетона (1 : 1) и осаждают эфиром III, выход 0,16 *г*, т. пл. 156°, $[\alpha]^{18}D$ —165° (*с* 1,0; сп.) —120° (*с* 1,2; вода). 91 *мг* II нагревают (100°, 60 мин.) с 10 *мл* 3 н. HCl и упариванием р-ра досуха выделяют хлоргидрат IV, т. пл. 161° (разл., из CH_3OH), $[\alpha]^{18}D$ —109° (*с* 0,3; вода). Т. К.

78209. Енолизация глюкозы в присутствии щелочи (Сообщение 2-е). Нахманович М. И., Тр. Вологод. молоч. ин-та, 1955, вып. 13, 183—192

Проведены опыты по выяснению роли конц-ии щелочи, продолжительности ее действия и т-ры на енолизацию глюкозы (I), имеющую важное биологич. и технологич. значение, так как образование енольных форм сахаров связано с вопросами потерь сахара в пищевых произ-вах. Результаты опытов подтверждают образование ендиолов при действии щелочей на сахара. Однако среди редуцирующих группировок возможны ендиолы с меньшим, чем у I, числом углеродных атомов. Нагревают 0,5 *М* р-р I с 0,2—1 н. NaOH (40°, 0,5—7 час.). Содержание енолов определяют титрованием 0,01 н. J_2 нагревавшегося щел. р-ра после быстрого охлаждения его до ~ 1°. Кол-во разложившейся I в % вычисляют из отношения $A = 100\ (\Delta S/Z)$, где ΔS кол-во образовавшихся при действии щелочи на I органич. к-т (допуская, что образуются к-ты с 3 атомами С со средним мол. в. 90), *Z* — кол-во I в исходном р-ре в *г*. Отношение ендиолов к неразложенной I в % $Б = 100$ [кол-во енолов/$(Z - \Delta S)$]. Приводится таблица результатов опытов. С 0,2 н. NaOH за 3 и 7 час. соответственно *А* 1,5 и 6,5, Б 0,02 и 0,6; с 1 н. NaOH соответственно А 29,0 и 46,0; Б 3,0 и 6,4. Разложение глюкозы в принятых условиях (кроме 1 н. NaOH) следует закону мономолекулярных р-ций. Дается таблица констант скоростей распада I в присутствии 0,2, 0,4, 0,6, 0,8 и 1 н. NaOH. Изучено длительное действие щелочи на I при 20°. Найдено, что максим. *Б* 2,02% (достигается за 96 час.) соответствует *А* 35%. Далее *Б* падает до 1,27% (за 264 часа), А возрастает до 42,3%. Проведена серия опытов при 75—95° и продолжительности нагрева 8—63 сек.; при 95° и 60 сек. содержание енолов возрастает до 25%; при этом *А* 8%. Разработан новый способ определения содержания ендиолов, заключающийся в определении свободной щелочи в р-ре до и после титрования р-ра иодом, так как на каждую енольную группировку при титровании иодом выделяется 2 мол. HJ, нейтрализующей щелочь. Результаты определений удовлетворительно совпадают с таковыми по прежнему методу определения ендиолов. Сообщение I см. Тр. Киевск. Технол. Ин-та, 1948, № 7, 135. В. З.

78210. Синтез глюкозидов. V. Такахаси (配糖體合成の研究．第5報．高橋三雄)，藥學雜誌，Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1954, 74, № 7, 706—708 (япон.; рез. англ.)

К 10 *г* пентаацетил-β-D-глюкозы (I) и 10 *г* *о*-крезола (II) при 120—130° прибавляют в 2 приема 2,5 *г* $ZnCl_2$, нагревают 90 мин. в вакууме (20—30 *мм*), затем охлаждают. Продукт р-ции экстрагируют 2 раза 200 *мл* C_6H_6, промывают водой, щелочью и снова водой. Сушат $CaCl_2$, удаляют C_6H_6. Остаток кристаллизуют из спирта. Получают 2,8 *г* тетраацетил-*о*-толил-β-D-глюкозида (III), т. пл. 144°, $[\alpha]^{20}D$ —53,6° (*с* 2,4; хлф.). Из маточного р-ра от III перекристаллизацией при 0°, получают 0,7 *г* тетраацетил-*о*-толил-α-D-глюкозида (IV), т. пл. 101—102°, $[\alpha]^{20}D$ +158,4° (*с* 2,8; хлф.). Если в приведенной выше р-ции взять 10 *г* C_6H_5OH вместо II, получают 2,3 *г* тетраацетил-α-фенил-D-глюкозида (V), т. пл. 114°, $[\alpha]^{20}D$ +161,2° (*с* 3,0; хлф.); и 1,2 *г* тетраацетил-α,β-фенил-D-глюкозида (VI), т. пл. 126°, $[\alpha]^{20}D$ —21° (*с* 3,0; хлф.). Аналогично из I, пентаацетил-α-D-глюкозы (VII) и II получают 0,7 *г* тетраацетил-*о*-толил-α-D-глюкозида и 2 *г* III; 1 *г* *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ (VIII) 10 *г* I и 10 *г* II дают 2,8 *г* III; из 10 *г* VII, 1 *г* VIII и 10 *г* II получают 0,5 *г* IV и 2,1 *г* III; из 10 *г* VII, 10 *г* C_6H_5OH и 2,5 *г* $ZnCl_2$ получают 2 *г* тетраацетил-β-фенил-D-глюкозида. Максим. выход V из 1 *г* I или VII, 1 *г* C_6H_5OH с 2 *г* $ZnBr_2$ составляет 45%, а с $ZnCl_2$ 35%, независимо от применяемого α-или β-пентаацетилсоединения, удлинения времени р-ции до 60—90 мин. и применяемого фенола. Кол-во образовавшегося побочного β-соединения зависит от сорта применяемого фенола. Сообщение IV см. РЖХим, 1956, 54544.

Chem. Abstrs, 1955, № 17, 11565. K. Kitsuta.

78211. Синтез глюкозидов. VI. Инфракрасные спектры поглощения сахаров и глюкозидов. Такахаси (配糖體合成の研究．第6報．糖並びに配糖體の赤外線スペクトルについて．高橋三雄)，藥學雜誌， Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1954, 74, № 2, 320—321 (япон.; рез. англ.)

α-D-глюкоза или ее глюкозиды (за исключением *n*-толуол-α-D-глюкозида) дают характерный спектр поглощения в частотах 11,6—11,9 μ, их β-изомеры не имеют такого спектра. β-D-манноза и α-D-галактоза так же обладают характерным спектром поглощения при частотах 11,6—11,9 μ. Эти данные могут быть использованы для определения *цис-* и *транс*-положения ОН-групп у $C_{(1)}$ и $C_{(2)}$.

Chem. Abstrs, 1954, 48, № 13, 7436. K. Kitsuta

78212. Превращение D-аллозы в 1,6-ангидро-β-D-аллопиранозу в кислом растворе. Пратт, Рихтмайер

XUM

(Transformation of D-allose to 1,6-anhydro-β-D-allopyranose in acid solution. Pratt James W., Richtmyer Nelson K.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 7, 1906—1908 (англ.)

При нагревании с 0,2 н. HCl D-аллоза превращается в 1,6-ангидро-β-D-аллопиранозу (**I**), равновесие устанавливается при ∽14% **I**, $C_6H_{10}O_5$, т. пл. 179—180°, $[\alpha]^{20}D$ — 75,8° (*c* 0,6; вода). Триацетил-**I** $C_{12}H_{16}O_8$, т. пл. 88—89° (из эф.-хлф.-C_5H_{12}), $[\alpha]^{20}D$ — 70,8° (*c* 1; хлф.). Три-*n*-тозил-**I** $C_{27}H_{28}O_{11}S_3$, т. пл. 157—158°, $[\alpha]^{20}D$—35,0° (*c* 0,9; хлф.). Окисление **I** $NaJO_4$ показало наличие трех смежных вторичных OH-групп; полученный при этом диальдегид окислен Br_2 в двуосновную к-ту (**II**), которая выделена в виде Sr-соли, $[\alpha]^{20}D$ + 26,0° (*c* 0,4; вода); при сушке в вакууме (100°, 4 часа) соль теряет 22,3% веса, $[\alpha]^{20}D$ + 33,4°. Конденсацией Na-соли **II** с *n*-фенилфенацилбромидом получают ди-*n*-фенилфена-циловый эфир 4-D-глицеро-1,3-диоксолан-*цис*-дикарбоновой-2,4 к-ты, т. пл. 145,5—147,5° (из сп.-ацетона), идентичный полученному из левоглюкозана. (РЖХим, 1956, 35961, 50859). Р. Ш.

78213. α- и β-Метил L-фукофуранозиды. Уоткинс (α- and β-Methyl L-fucofuranosides. Watkins Winifred M.), J. Chem. Soc., 1955, June, 2054—2055 (англ.)

По известному методу (РЖХим, 1954, 15074) синтезированы α- и β-метил-L-фукофуранозиды (**I** и **II** соответственно), необходимые для изучения ферментативного расщепления мукоидов групп крови. 1 *г* L-фукозы кипятят в 50 *мл* CH_3OH, содержащего 0,012% HCl, до отрицательной р-ции с р-ром Фелинга (6 час.), нейтрализуют $PbCO_3$, выпаривают р-р до сиропа (**III**), в котором методом хроматографии на бумаге (р-ритель $CH_3COC_2H_5$, насыщ. водой; бумагу смачивают $NaJO_4$, затем реактивом Шиффа) обнаруживают 4 в-ва: α-метил-L-фукопиранозид (**IV**) (зелено-красное пятно), **I** и **II** (ярко-синие пятна) и последнее, движущееся медленнее остальных (красно-голубое пятно). **III** в $CH_3COC_2H_5$ пропускают через целлюлозную колонку (50×2 *см*), промывают тем же р-рителем (36 *мл/час*), собирают фракции по 3 *мл*. Фракции 35—48 после сушки Na_2SO_4 содержат (+) **II**, фракции 55—64—(—) **I** фракции 48—55 — смесь компонентов, фракции 75—78 содержат **IV**, т. пл. 153°, $[\alpha]D$ — 196° (*c* 1; вода), 120—150 — β-метил-L-фукопиранозид, т. пл. 121°, $[\alpha]D$ + 10° (*c* 1; вода). **II** не кристаллизуется из этилацетата даже через 6 месяцев при —18°, $[\alpha]D$ + 113° (*c* 2; вода). Однородность доказана хроматографией. **I** при выпаривании кристаллизуется, т. пл. 125—126° (из сухого этилацетата), $[\alpha]D$ — 108° (*c* 2; вода); 0,2%-ный водн. р-р **I** гидролизуется 1 н. HCl при 20° за 24 часа, **II** за 100 час. на 50%, **III** и **IV** не гидролизуются в этих условиях. З. В.

78214. Действие йодной кислоты и α-галактозидазы на галактозиды сахарозы, выделенные из корней коровяка. Эриссе, Флёри, Викстром, Куртуа, Ле-Дизе (Action de l'acide periodique et de l'α-galactosidase sur les galactosides du saccharose isolés des racines de bouillon blanc. Hérissey Henri, Fleury Paul, Wickstrom Alf, Courtois Jean-Emile, Le Dizet Paul), Bull. Soc. chim. biol., 1954, 36, № 11-12, 1519—1524 (франц).

Для выяснения строения ряда галактозидов сахарозы, ранее полученных из корней коровяка *Verbascum thapsiforme* (**I**) (РЖХимБх, 1955, 15248), изучали действие на них HJO_4 и действие α-галактозидазы. При действии HJO_4 на вербаскозу, тетрагалактозидсахарозу, пентагалактозидсахарозу, гексагалактозидсахарозу образуется HCOOH в кол-ве $n+1$ молей на 1 моль окисляемого галактозида, где *n* число молекул галактозы, входящих в состав исследуемого галактозида. HJO_4 расходуется в кол-ве $2n+3$ молей на 1 моль галактозида. Это указывает, что все альдогексозы в галактозидах **I** соединены связями 1—6. При действии α-галактозидазы из кофе на галактозиды происходит частичный гидролиз с отщеплением 1 моля галактозы и образованием более низкого члена гомологич. ряда. А. Г.

78215. Сложноэфирные и лактонные связи в кислых полисахаридах. Часть II. Лактоны D-глюкозаминовой кислоты. Хоп, Кент (Ester and lactone linkages in acidic polysaccharides. Part II. Lactones of D-glucosaminic acid. Hope D. B., Kent P. W.), J. Chem. Soc., 1955, June, 1831—1833 (англ.)

На примере производных D-глюкозаминовой к-ты (**I**) изучено влияние 2-аминогруппы на ход лактонизации гексоновых к-т. Отсутствие лактонизации у **I** объясняется образованием биполярного иона, которое является экзотермич. р-цией и, вероятно, стабилизирует **I**. N-замещ. **I**, у которых такая ионизация невозможна, лактонизуются как гексоновые к-ты. Р-р 10 *г* хлоргидрата D-глюкозамина в 100 *мл* воды смешивают с суспензией 30 *г* желтой HgO в 400 *мл* воды, нагревают с перемешиванием (100°, 25 мин.), Hg удаляют H_2S, фильтрат упаривают при 50° (вакуум) до кристаллизации, разбавляют равным объемом горячего CH_3OH, выход **I** 6,7 *г*, т. разл. 250° (из водн. CH_3OH), $[\alpha]^{20}D$0 ± 2° (*c* 0,83; вода), $[\alpha]^{21}D$ — 16,5° → — 14° (*c* 1,64; 2,5%-ная HCl, 48 час). 4,6-бензилиден-D-глюкозаминовая к-та (**II**): р-р 2 *г* **I** и 3 *мл* C_6H_5CHO в 15 *мл* абс. спирта насыщают HCl (газ) (∼20°), быстро затвердевшую смесь промывают 100 *мл* эфира, получают 2,9 *г* хлоргидрата **II**; кристаллизуется с 1 мол. спирта, $C_{15}H_{24}O_7NCl$, т. пл. 129° (из абс. сп.), $[\alpha]^{26}D$ — 54,4° (*c* 0,65; CH_3OH), —30,2° (*c* 0,86; вода). Из CH_3OH с 5% C_5H_5N (или NH_3 или NH_2OH) кристаллизуется **II**, $C_{13}H_{17}O_6N$, т. пл. 214—220° (разл.). Р-р 3 *г* **II** в 10 *мл* спирта насыщают HCl (газ), через 3 часа прибавляют 1 объем эфира и получают 2,6 *г* хлоргидрата этилового эфира 4,6-бензилиден-D-глюкозаминовой к-ты (**III**), т. пл. 168° (из абс. сп.), $[\alpha]^{23}D$ — 31,7° (*c* 0,98; вода). 3 *г* **III** растворяют (0°) в 20 *мл* воды, содержащих 1,8 *г* $NaHCO_3$, и прибавляют (30 мин.) 1,2 *мл* C_6H_5COCl (по 0,1 *мл*) с встряхиванием; выделяются 3,5 *г* этил-N-бензоил-4,6-бензилиден-D-глюкозамината (**IV**), $C_{22}H_{25}O_7N$, т. пл. 167—168°, $[\alpha]^{23}D$ — 81,3° (*c* 1,92; хлф.). 0,5 *г* **III** обрабатывают 0,8 *г* $C_6H_5CH_2OCOCl$ в 5 *мл* воды и 0,3 *г* $NaHCO_3$, получают 0,62 *г* этилового эфира 4,6-бензилиден-N-бензилоксикарбонил-D-глюкозаминовой к-ты, т. пл. 141—142° (из сп.), $[\alpha]^{22}D$ — 56,4° (*c* 1,12; хлф.). 3 *г* **IV** кипятят с 5 *мл* ацетона, 10 *мл* CH_3J и 10 *г* сухой Ag_2O 4 часа, добавляют еще 5 *мл* CH_3J и 5 *г* Ag_2O и снова кипятят 4 часа, р-р выпаривают, снова метилируют и выделяют жидкое диметильное производное **IV**, $n^{20}D$ 1,5480, 0,5 *г* которого нагревают (100°, 24 часа) с 10 *мл* 60%-ной CH_3COOH, упаривают (вакуум, 80°), подщелачивают 1 н. NaOH; через 3 часа (∼20°) нейтрализуют H_2SO_4, сгущают (вакуум) до выделения масла, растворяют его добавкой спирта, охлаждают (0°) и получают 0,08 *г* 2-бензамидо-2-дезокси-3,5-диметил-D-глюконо-1,4-лактона (**V**), т. пл. 186°, $[\alpha]^{20}D$ + 76,9 → + 70° (*c* 1; 50%-ный сп., 10 дней). 0,05 *г* 2-бензамидо-2-дезокси-D-глюконо-1,5-лактона (**VI**) нагревают с 0,5 *мл* 50%-ного водн. NH_2OH и миним. кол-вом спирта; выделяют 0,046 *г* 2-бензамидо-2-дезокси-D-глюконогидразида, т. пл. 196—197° (из сп.). 2,06 *г* **I** в 30 *мл* 1 н. NaOH взбалтывают с 2 *г* *n*-тозилхлорида в 25 *мл* эфира; через 3 часа водн. слой нейтрализуют 6 *мл* 5 н. H_2SO_4 и получают 2,8 *г* 2-дезокси-2-*n*-толуолсульфамидо-D-глюконолактона (**VII**), т. пл. 172—173° (из сп.), $[\alpha]^{20}D$ — 24,7° (*c* 0,19; 50%-ный сп.). 0,06 *г* **VII** нагревают (100°, 30 мин.) с 0,04 *г* $C_6H_5NHNH_2$ (**VIII**) в 3 *мл* CH_3OH, получают 0,052 *г* 2-дезокси-2-*n*-толуолсульфамидо-D-глюконофенилгидразида, т. пл. 178—179° (из сп.). 1 *г* **I** в 10 *мл* 1 н. NaOH обрабатывают 1-фтор-2,4-динитробензолом, через 2 часа

XUM

извлекают эфиром, водн. слой подкисляют 2,5 *мл* 5 н. HCl и получают 0,3 *г* 2-дезокси-2-(2,4-динитроанилино)-D-глюконолактона, т. пл. 193—194° (из сп.). 2 *г* **I** в 25 *мл* 0,8 н. NaOH обрабатывают 1,2 *мл* C_6H_5COCl (0°), подкисляют 5 н. HCl, выделяют 0,6 *г* **VI**, т. пл. 192—193° (из сп.), $[\alpha]^{21}D + 118° \rightarrow + 42°$ (*c* 0,57; вода; постоянное вращение через 36 час.). 0,05 *г* **VI** с 0,03 *г* **VIII** в 4 *мл* горячего спирта дают 0,052 *г* 2-бензамидо-2-дезокси-D-глюконофенилгидразида, т. пл. 200—201° (из водн. CH_3OH). Ацетилирование **I** кетеном приводит к жидкому продукту, обладающему свойствами лактона. Часть I см. РЖХим, 1954, 12762. В. З.

78216. **Мальтопентаоза и кристаллический октадекаацетилмальтопентаит.** **Уислер, Даффи** (Maltopentaose and crystalline octadeca-O-acetylmaltopentaitol. Whistler Roy L., Duffy John H.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 4, 1017—1019 (англ.)

Из содержащихся в кукурузном сиропе мальтоолигосахаридов ранее были выделены мальтоза(**I**), мальтотриоза (**II**) и мальтотетраоза(РЖХим,1955,18822). Мальтопентаоза (**III**) выделена хроматографированием сиропа на угле (вымывание 20%-ным спиртом), а затем очищена хроматографированием на целлюлозе. При гидролизе **III** редуцирующая способность увеличивается в 5 раз, а на окисление 1 моля **III** расходуется 7,8 моля $NaJO_4$ с образованием 3 молей HCOOH и 1,4 моля HCOH. β-Амилаза расщепляет **III** на **I** и **II**. Следовательно, **III** состоит из пяти D-глюкопиранозных остатков, связанных линейно четырьмя α-D-(1→4) глюкозидными связями. При восстановлении **III** получен мальтопентаит (**IV**), выделенный в виде кристаллич. октадекаацетата. 1,75 *г* **III** гидрированы по описанному ранее методу (см. предыдущую ссылку); после удаления катализатора р-р выпарен; получены 1,78 *г* аморфного порошка, который хроматографирован на целлюлозе (вымывание смесью бутанол-спирт-вода, 3 : 2 : 1); выход **IV** 88%, $[\alpha]^{25}D + 158{,}5°$ (*c* 0,6; вода). 0,5 *г* **IV** ацетилированы кипячением с 5 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 0,3 *г* CH_3COONa; после очистки хроматографированием на смеси магнезол-целит (из C_6H_6, проявление смесью *трет*-бутанол-C_6H_6, 1 : 75) получено 0,538 *г* октадекаацетата **IV**, закристаллизовавшегося после обесцвечивания углем, т. пл. 197—197,5,° (из сп.), $[\alpha]^{25}D + 132{,}7°$ (*c* 0,9; хлф.). И. Л.

78217. **Получение и характеристика 1-C^{14}-амилотриозы.** **Пейжер** (The preparation and characterization of 1-C^{14}-amylotriose. Pazur John H.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 4, 1015—1017 (англ.)

Для определения специфичности действия ферментов на глюкозидные связи с концевыми глюкозными остатками (ГО) в олигосахаридах синтезирована амилотриоза (**I**), содержащая C^{14} в концевом ГО (α-D-глюкопиранозил-(1 → 4)-α-D-глюкопиранозил-(1 →4)-D-1-C^{14}-глюкоза). 2 *мг* 1-C^{14}-глюкозы (5 *μкюри*) и 12 *мг* циклогексаамилозы в 0,1 *мл* воды смешивают с 0,1 *мл* р-ра амилазы *B. macerans* (1,5 *ед/мл*) (Filden, Hudson, J. Bact., 1942, **43**, 527), через 18 час. (37°) инактивируют фермент кипячением. Смесь полученных олигосахаридов обрабатывают 0,2 *мл* р-ра β-амилазы, причем олигосахариды с четным числом ГО расщепляются до мальтозы (**II**), а с нечетным числом ГО — до **I** и **II**, которые разделяют хроматографией на бумаге с использованием радиоавтографии. **I** охарактеризована в виде 1-фенилфлавазолового производного. И. Л.

78218. **Электрофоретическая подвижность и фракционирование комплексов, образованных продуктами гидролиза амилозы с йодом и йодистым калием.** **Моулд, Синг** (The electrophoretic mobility and fractionation of complexes of hydrolysis products of amylose with iodine and potassium iodide. Mould D. L., Synge R. L. M.), Biochem. J., 1954, 58, № 4, 585—593 (англ.)

С помощью электрофореза можно фракционировать продукты кислотного и ферментативного гидролиза амилозы. Электрофорез проводили в агар-агаре в присутствии слабых конц-ий йода и KJ в ацетатном буфере. Продукты гидролиза давали с йодом и KJ окрашенные комплексные соединения, которые обнаруживали подвижность в электрич. поле прибора. Удалось выделить и идентифицировать 4 фракции: 1) очень слабоокрашенную со степенью полимеризации <10; 2) с оранжевой окраской (степень полимеризации 10—25); 3) с красной окраской (степень полимеризации 25—40); 4) с синей окраской (степень полимеризации 40—130). Визуально отличимые зоны этих фракций в приборе были значительно шире в случае продуктов кислотного гидролиза, чем ферментативного. Это связано с большей разнородностью продуктов кислотного гидролиза. Авторы считают, что внутри полисахаридных спиралей образуются комплексы $3J_2 — yJ^-$ (синее окрашивание) или $2J_2 — y'J^-$ (красное окрашивание), которые сообщают подвижность частицам полисахаридов. С. П.

78219. **Исследование растительных летучих веществ. CXXXV (1.) Синтез иронов, исходя из туйацетона Валлаха.** **Нав, Ардицио, Фавр** (Études sur les matières végétales volatiles. CXXXV (1). Sur la synthèse d'irones à partir de la thuyacétone de Wallach. Naves Yves-René, Ardizio Pierre, Favre Claude), Bull. Soc. chim. France, 1954, № 7-8, 968—977 (франц.)

Изучена циклизация *изо*-псевдоиронов (**I**), полученных исходя из туйацетона (**II**) Валлаха, в ироны (**III**) под

I —H⁺→ IVa → IVб → III

влиянием кислых агентов. Предполагается, что р-ция проходит через образование промежуточного иона карбония (**IVa**), переходящего под влиянием среды и гем-метильных групп в изомерный ион (**IVб**), который и циклизуется. Эту схему подтверждает образование продуктов параментанового типа, способных образовываться только из псевдоирона (**V**) через тот же ион **IVб** (см. сообщение CXXIV, РЖХим, 1954, 30636). Показано, что при циклизации **I** при помощи BF_3 получается до 20% *цис*-α-иронов (**VI**); при циклизации с H_2SO_4 или H_3PO_4 **VI** образуется в незначительных кол-вах. Приложенные диаграммы, характеризующие отдельные фракции **III** на основании d_4^{20} и $n^{20}D$, а также кривые ИК-спектров говорят за то, что наиболее полно циклизация проходит с BF_3. Исходный туйон выделен из эфирного масла (**VII**) *Thuya occidentalis* L., $n^{20}D$ 1,4570, d_4^{20} 0,9147, $[\alpha]D — 12{,}12°$; содержание кетонов (определены методом Перрета) 61%. Из **VII** выделено 77% фракций, содержащих туйон, т. кип. 46—48°/2,2 *мм*, $n^{20}D$ 1,4518—1,4550, d_4^{20} 0,911—0,920, $[\alpha]D — 17°$ до $—25{,}90°$; общее содержание кетонов 79%. При окислении 8464 *г* этих фракций получено: 1574 *г* нейтр. фракций, 4317 *г* α-туйацетоновой к-ты (**VIII**), т. пл. 74—76° (из эф.-петр. эф.), и 925 *г* жидких к-т и лактонов. Декарбоксилированием 4300 *г* **VIII** при 275—325° и последующей разгонкой получено: 1424 *г* **II**, т. кип. 40—42°/20 *мм*, $n^{20}C$ 1,43645, $n^{20}D$ 1,43920, $n^{20}F$ 1,44564, d_4^{20} 0,8539; 108 *г* промежуточных фракций, $n^{20}D$ 1,4400—1,4500, содержащих 2,3-диметилгептен-2-он-6, т. кип. 43—45°/2 *мм*; 640 *г* фракций, содержащих лактон енола β-туйацетоновой к-ты; 290 *г* фракции с т. кип. 144—149°/2,4 *мм*, из которых выделено 204 *г* кетокислоты $C_{10}H_{16}O_3$, т. пл. 48—49° (из петр. эф.); бензилтиурониевая соль, т. пл. 139—139,5 (из 30%-ного сп.); семикарбазон, т. пл. 207,5—208° (разл., из сп.). Метилэтинил-(2-метил-3-метенамил)-карбинол (**IX**) получен по методу, описанному для дегидро-3-метиллиналоола, выход 76,2%, т. кип. 63—64°/20 *мм*, $n^{20}C$ 1,45624, $d^{20}D$ 1,45920,

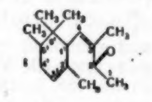
$n^{20}F$ 1,46637, d_4^{20} 0,8756, наряду с соответствующим симметричным гликолем, выход 7,7%, т. кип. 170—171°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,4816—1,4824. Гидрирование **IX** с Pd/C до поглощения 1 моля H_2 привело к *изо*-3-метиллиналоолу $C_{11}H_{20}O$ (**X**), т. кип. 61—62°/1,8 *мм*, $n^{20}C$ 1,45589, $n^{20}D$ 1,45888, $n^{20}F$ 1,46614, d_4^{20} 0,8614; фенилуретан, т. пл. 77—78° (из сп.). Гидрированием 20 *г* **X** в 60 *мл* спирта с 2 *г* скелетного Ni получен дигидроизо-3-метиллиналоол (**Xa**), т. кип. 72—73°/2,5 *мм*, $n^{20}C$ 1,44721, $n^{20}D$ 1,45080, $n^{20}F$ 1,45707, d_4^{20} 0,8524. Окисление **X** (по методу окисления 3-метиллиналоола) привело к *изо*-3-метилцитралю (**XI**), выход 52,6%, т. кип. 88—90°/2,1 *мм*, $n^{20}D$ 1,4818—1,4832, d_4^{20} 0,8902—0,8920; из 2,95 *г* смеси семикарбазонов кристаллизацией из спирта и C_6H_6 выделены: 0,85 *г*, т. пл. 133—146° (плавится частично), 0,6 *г*, т. пл. 126—134° (неполно охарактеризованный), и 0,6 *г* с т. пл. 179,5—181°; 2,4-динитрофенилгидразон (получен из семикарбазона с т. пл. 179,5—181°), т. пл. 129,5—130,5° (из сп.); из 1 *г* семикарбазона с т. пл. 143—144° получены: 0,3 *г* динитрофенилгидразона, т. пл. 129,5—130,5°, и 0,7 *г* с т. пл. 105—108°. Конденсацией 460 *г* **XI** с 800 *г* ацетона в присутствии 60 *г* 30%-ного NaOH (4 часа, 25—30°) и последующей разгонкой получено 340 *г* **I**, т. кип. 125—128°/2,2 *мм*, $n^{20}D$ 1,5200—1,5231, d_4^{20} 0,8232—0,8948; озонолизом выделено 94,3% и 96,9% CH_2O. Из смеси семикарбазонов кристаллизацией из спирта получены фракции с т. пл. 115—125° (не полностью охарактеризованные), и менее растворимый семикарбазон, т. пл. 160,5—161°; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 148—149°. Повторной разгонкой высококипящих фракций **I** выделено 4,5% продукта $C_{14}H_{22}O$, т. кип. 146—148°/2,4 *мм*, $n^{20}C$ 1,52226, $n^{20}D$ 1,52976, $n^{20}F$ 1,54789, d_4^{20} 0,9322. Циклизацию **I** проводили по описанному методу (РЖХим, 1954, 430635). Регенерировать не вошедший в р-цию **I** не удавалось. Продукт циклизации (**XII**) очищали перегонкой с перегретым (135—140°) паром в вакууме (30—35 *мм*) и последующей вакуум-разгонкой. Циклизацией при помощи BF_3 получено 97,5% **XII**, содержание иронов 82,7%, $n^{20}D$ 1,5028, d_4^{20} 0,9347, из них 10,3% β-ирона (**XIII**) (на основании $\lambda_{макс}$ (в сп.) 295 *мμ*), 18% (**VI** на основании ИК-спектра 880 $см^{-1}$). Из головных фракций получен семикарбазон оксидигидроизоирона (**XIV**), т. пл. 196—197° (из сп.). Частичным гидрированием 30 *г* **XII** в 120 *мл* спирта в присутствии 3 *г* скелетного Ni и последующей разгонкой выделено 27,9 *г* гидрированного продукта (**XV**), т. кип. 112—116°/2,8 *мм*, $n^{20}C$ 1,47838, $n^{20}D$ 1,48122, $n^{20}F$ 1,48811, d_4^{20} 0,9269. Из 10 *г* **XV** получено 10,2 *г* смеси семикарбазонов, кристаллизацией которых из спирта и C_6H_6 выделены: 1,9 *г* семикарбазона дигидро-α-ирона, т. пл. 172,5—173°, и 5,8 *г* семикарбазона дигидро-*изо*-α-ирона, т. пл. 145—146°. Циклизацией при помощи H_2SO_4 выделено 94% **XII**, содержащего 63,4% иронов, $n^{20}D$ 1,4990, d_4^{20} 0,9360; из них 10% **XIII**, 1—2% **VI**. Из головных фракций также получен семикарбазон **XIV**. Частичной циклизацией **I** (H_2SO_4 прибавляли при т-ре от —5 до —6°, затем быстро поднимали до 45° и заканчивали р-цию) и последующей разгонкой выделены не вошедшие в р-цию **I**. Циклизацией при помоши H_3PO_4 получено 88% **XII**, содержащего 69,4% иронов, $n^{20}D$ 1,4983, d_4^{20} 0,9361; из них 6% **XIII** и 1—2% **VI**. Все т-ры плавления исправлены. Приведены данные ИК-спектров для производных **I** и **XI**, а также для **X**, **Xa**, **XI**, **XV**. Сообщение CXXXIV см. РЖХим, 1956, 53669. Е. С.

78220. Исследование растительных летучих веществ. CXXXVI. (I). Инфракрасные спектры ментонов и ментолов. Нав, Леконт (Études sur les matières végétales volatiles. CXXXVI (I). Sur les spectres d'absorption infrarouge des menthones et des menthols. Naves Yves-René, Lecomte Jean), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 6, 792—797 (франц.)

Разработан метод анализа смесей ментона (**I**) с изоментоном (**II**), а также смесей ментола (**III**), изоментола (**IV**), *нео*-ментола (**V**) и *нео*-изоментола (**VI**), основанный на различиях в ИК-спектрах этих соединений. Изучение ИК-спектров **III—VI** между 2,8—15 μ в CCl_4 и CS_2 (даны кривые), показало, что нет заметной разницы между поглощением рацематов и соответствующих активных соединений, следовательно **III—VI** в р-ре (по крайней мере при взятых конц-ях) существуют не в виде настоящих рацематов, а в виде смеси антиподов. Установлено, что для **III—VI** поглощение в области 2850—2950 $см^{-1}$ (C—H) одинаково в то время как линии, соответствующие OH-группе, различны (3343 $см^{-1}$ для **III** и **IV** и 3489 и 3497 $см^{-1}$ для **V**, **VI**), что объясняется стерич. взаимодействием OH- и *изо*-C_3H_7-групп в **V** и **VI**. Дана интерпретация ИК-спектров и спектров комб. расс. циклогексана, *цис*- и *транс*-1,4-диметилциклогексанов, *цис*- и *транс*-*п*-ментанов и *цис*- и *транс*-*п*-ментанонов. Исходные в-ва: **I** $[\alpha]^{20}D$ — 28,55°, получен окислением *d,l*-**III** или *l*-**III** смесью Бекмана; **II**, $[\alpha]^{20}D$ + 93,85°, получен окислением *d, l*-**IV**; *l*-**III**, т. пл. 43°, т. заст. 35,2°, $[\alpha]D$ — 49,44° (*c* 4, в 95,5%-ном сп.), $[\alpha]D$—44,64° (*c* 4, в бзл.); *d*-**IV**, т. пл. 82,5—83°, $[\alpha]D$ + 26,16° (*c* 4, в сп.), $[\alpha]D$ + 23,80° (*c* 4, в бзл.); *d,l*-**IV**, т. пл. 53—54°; *d,l*-**V**, т. пл. 52°; *d,l*-**VI**, т. пл. 13—13,5°. Приведены кривые ИК-спектров **I—VI**. Е. С.

78221. Изучение растительных летучих веществ. CXXXVII (I). 3-Метил-α-ироны. Нав, Ардицио (Études sur les matières végétales volatiles. CXXXVII (I). Sur les méthyl-2$_2^1$-α-irones. Naves Yves-René, Ardizio Pierre), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 11-12, 1479—1493 (франц.)

Описан синтез стереоизомерных 3-метил-α-иронов (**I**) и *нео*-3-метил-β-ирона (**II**) циклизацией 9-метилпсевдоиронов (**III**). **I** образуются при действии на **III** BF_3, а **II** при циклизации **III** с H_2SO_4. **III** синтезированы конденсацией 3-метилдегидролиналоола (**IV**) с α-метилацетоуксусным эфиром (**V**). Гидрированием **I** и **II** получены 3-метил-3,4-дигидроироны (**VI**) и *транс*-тетрагидро-3-метилироны (**VII**). Смесь 1 моля **IV** и 3 молей **V** нагревают (180—185°, 55 час.) с одновременным удалением спирта и CO_2; последующей перегонкой выделяют смесь **III**, выход 62%, т. кип. 85—95°/0,1—0,15 *мм*, $n^{20}D$ 1,5342, d_4^{20} 0,9059. Из смеси **III** получают семикарбазон (СК) *транс*-**III** (**VIII**-кетон), т. пл. 221—222° (из сп.-петр. эф.); СК *цис*-**III** (**IX**-кетон), т. пл. 178—178,5° (из 95%-ного сп.-петр. эф.). Фенилсемикарбазон (ФСК) **VIII**, т. пл. 167—168° (из сп.-петр. эф.); ФСК **IX**, т. пл. 151—152° (из сп.-петр. эф.). Динитрофенилгидразон (ДНФГ) **VIII**, т. пл. 166—167° (из CH_3OH); ДНФГ **IX**, т. пл. 166,5—167,5° (из этилацетата). Гидролизом СК **VIII** (с фталевой к-той, в присутствии пропиленгликоля), последующей перегонкой с перегретым паром (135—140°/30—35 *мм*) и ректификацией над Cu в атмосфере N_2 получают **VIII**, т. кип. 126—127°/1,6—1,7 *мм*, $n^{20}C$ 1,52796, $n^{20}D$ 1,53570, $n^{20}F$ 1,55446, d_4^{20} 0,9048. Аналогично получают **IX**, т. кип. 120—122°/1,6—1,7 *мм*, $n^{20}C$ 1,52602, $n^{20}F$ 1,55254, d_4^{20} 0,9034. Циклизацией 200 *г* **III** (смесь 60% **VIII** и 40% **IX**) в присутствии BF_3 (Naves, Helv. chim. acta, 1948, **31**, 1108), последующей перегонкой с перегретым паром (135—140°/30—35 *мм*) и ректификацией выделяют 165 *г* **I**, т. кип. 104—108°/2,2 *мм*, $n^{20}D$ 1,5018—1,5040, d_4^{20} 0,934—0,939, давшего 46,5% СК



транс-**I** (**X**-кетон), т. пл. 214—216° (из сп.-петр. эф.), и 40% смеси СК **X** и *цис*-**I** (**XI**-кетон), т. пл. 189—190° (из сп.-петр. эф.); ФСК **X**, т. пл. 199—200° (из CH_3OH); ФСК **XI**, т. пл. 177—178° (из CH_3OH); ДНФГ **X**, т. пл. 146—147° и 164—165° (преобладает); ДНФГ **XI**, т. пл. 165,5—166°. Гидролизом СК **X** и **XI** получают чистые **X** и **XI** (константы **XI** приведены в скобках): выход 91% (88%), т. кип. 113—114°/2,2 *мм* (114—115°/2 *мм*), $n^{20}C$ 1,49890 (1,49932), $n^{20}D$ 1,50288 (1,50330), $n^{20}F$ 1,51253 (1,51296), d_4^{20} 0,9336 (0,9363). Циклизацией **III** в присутствии H_2SO_4 (100 *г* **III**, 416 *г* H_2SO_4, 245 *г* CH_3COOH, при 5—15°) получают 36,8 *г* **II**, т. кип. 70—72°/0,12 *мм*, $n^{20}C$ 1,50628, $n^{20}D$ 1,51077, $n^{20}F$ 1,52166, d_4^{20} 0,9427; СК, т. пл. 186—187° (из сп.); ФСК, т. пл. 177—178° (из сп.); ДНФГ, т. пл. 157,5—158,5° (из CH_3OH). Частичным гидрированием **I** в присутствии скелетного Ni (7 час., 60°) получают *транс*-α-**VI** в виде двух стереоизомеров (**XII**) и (**XIII**), возможно, различающихся конформацией циклогексенового кольца; СК **XII**, т. пл. 190,5—191,5° (из CH_3OH); СК **XIII**, т. пл. 149,5—150,5° (из CH_3OH); ДНФГ **XII**, т. пл. 124—125° (из CH_3OH); ДНФГ **XIII**, т. пл. 129—130° (из CH_3OH). Гидролизом СК **XII** и **XIII** получают **XII** и **XIII** (константы **XIII** приведены в скобках): т. кип. 104—105°/1,8—1,9 *мм* (105—105,5°/1,8—1,9 *мм*), $n^{20}C$ 1,47670 (1,47685), $n^{20}D$ 1,47966 (1,47980), $n^{20}F$ 1,48682 (1,48695), d_4^{20} 0,9191 (0,9205). При таком же гидрировании **XI** (11 час.) получают *цис*-α-**VI**; СК, т. пл. 190—191° (из сп.-бзл.), и 2′,3′-дигидро-*цис*-(1′,5′)-3-метил-α-ирон (**XIV**); СК, т. пл. 189—190° (из сп.-бзл.); ДНФГ *цис*-α-**VI**, т. пл. 140—141° (из CH_3OH); ДНФГ **XIV**, т. пл. 163—164° (из CH_3OH). Аналогичным гидрированием получают *цис*-β-**VI** (**XV**); СК, т. пл. 157,5—158,5 (из CH_3OH-петр. эф.). **VII** и соответствующие иролы получают исчерпывающим гидрированием **X** (20 *г*) в присутствии скелетного Ni (100—110 *ат*, 120—130°). Перегонкой выделяют две фракции (константы второй фракции даны в скобках): выход 10,4 *г* (8,8 *г*), т. кип. 118—120°/2 *мм* (120—122°/2 *мм*), $n^{20}C$ 1,47841 (1,48024), $n^{20}D$ 1,48105 (1,48290), $n^{20}F$ 1,48744 (1,48936), d_4^{20} 0,9247 (0,9217). Из продукта окисления этих фракций хромовой смесью получают смесь СК, из которой выделяют СК **VII**, т. пл. 199—200° (из CH_3OH), и СК с т. пл. 188,5—189,5° (из CH_3OH); ДНФГ (соответствующий первому СК), т. пл. 110,5—111,5° (из CH_3OH). Приведены данные об ИК-спектрах полученных в-в. Е. С.

78222. Изучение составных частей китайского лечебного препарата «Кандзуй» VI. Об идентичности кандзуйола и тирукаллола. Муракамн, Такэтомо, Инагаки (漢薬甘遂の成分研究. 第6報. Kanzuil と Tirucallol の一致について. 村上信三, 竹本常松, 稲垣端穂), 薬學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1955, **75**, № 9, 1171—1172 (япон.; рез. англ.)

Сравнением кандзуйола (**I**), выделенного наряду с γ-эйфорболом из *Euphorbia* (см. сообщение V, РЖХим, 1956, 58148), и его производных: ацетата (**II**), ацетата дигидрокандзуйола (**III**) и дигидрокандзуйола (**IV**) с тирукаллолом (**V**) (РЖХим, 1956, 3972, 3976) и его аналогичными производными доказано, что **I** и **V** идентичны, это подтверждено также ИК-спектром **II** и ацетата **V**. **II**, т. пл. 163° (из сп.), $[\alpha]^{25}D - 18°$ (*c* 1; бзл.) (выделен из продуктов ацетилирования неочищ. эйфорбола, см. сообщение V), омыление **II** в спирт. р-ре 3%-ным спирт. КОН (кипячение 4 часа) дало **I**, т. пл. 133,5—134°, $[\alpha]^{25}D + 4,6°$ (*c* 2; бзл.); гидрирование **II** (над Pd/C в сп.) привело к **III**, т. пл. 144—144,5° (из сп.), $[\alpha]^{25}D - 20,8°$ (*c* 2; бзл.); омыление **III** (аналогично **II**) дало **IV**, т. пл. 146—147° (из сп.), $[\alpha]D + 8,6°$ (*c* 3; бзл.). Л. Я.

78223. Стерины морских моллюсков. IV. Δ⁷-Холестенол, главный стерин *Chiton tuberculatus* L. Кайнд, Мейгс (Sterols of marine mollusks. IV. Δ^7-Cholestenol, the principal sterol of *Chiton tuberculatus* L. Kind C. Albert, Meigs Robert A.). J. Organ. Chem., 1955, **20**, № 8, 1116—1118 (англ.)

Показано, что основным стерином, выделенным из морских моллюсков *Chiton tuberculatus* L., является Δ^7-холестенол (**I**), который идентифицирован изомеризацией в Δ^{14}-холестенол (**II**), превращенный гидрированием в холестанол (**III**). 25,8 *кг* измельченных сухих моллюсков обрабатывают (48 час.) ацетоном и экстракт омыляют спирт. р-ром КОН, получают 33 *г* неомыляемого продукта, который кристаллизуют из CH_3OH. С помощью дигитонина выделяют 2 *г* **I**, т. пл. 121—123° (из абс. CH_3OH), $[\alpha]^{22}D + 4,3°$ (*c* 40,4 *мг* в 5 *мл* хлф., α + 0,07°); ацетат **I**, т. пл. 116—118° (из CH_3OH), $[\alpha]^{27}D + 0,92°$ (*c* 49 *мг* в 5 *мл* хлф., α + 0,018°); бензоат **I**, т. пл. 153—155° (из абс. сп.), $[\alpha]^{27}D + 9,1°$ (*c* 47,7 *мг* в 5 *мл* хлф., α + 0,174°). 110 *мг* **I** гидрируют в лед. CH_3COOH-этилацетате (1 : 1) над Pt, продукт омыляют спирт. р-ром КОН и получают $\Delta^{8(14)}$-холестенол (**IV**), т. пл. 118—119 (из абс. CH_3OH); ацетат **IV**, т. пл. 73—74°; бензоат **IV** (**V**), т. пл. 118°. **V** обрабатывают (0°, 5 час.) HCl (газом) в $CHCl_3$. Полученный бензоат **II** с т. пл. 163—165° (из этилацетата) гидрируют над Pt в лед. CH_3COOH-этилацетате (1 : 1), продукт омыляют спирт. КОН и выделяют **III**, т. пл. 140—141,5° (из CH_3OH), $[\alpha]^{22}D + 28,9°$ (*c* 31,2 *мг* в 5 *мл* хлф., α + 0,36°); ацетат **III**, т. пл. 109—110°, $[\alpha]^{22}D + 18,3°$ (*c* 32,3 *мг* в 5 *мл* хлф., α + 0,237°). Сообщение III см. РЖХим, 1954, 14747. С. Г.

78224. Стерины морских организмов. II. 24-метиленхолестерин. Фейгерлунд, Идлер (Marine sterols. II. 24-Methylenecholesterol in molluscs. Fagerlund U. H. M., Idler D. R.), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 3, 372—373 (англ.)

Описанный ранее (сообщение I см. РЖХим, 1956, 35969) 24-метиленхолестерин (**I**) выделен из моллюсков *Pecten caurinus*, *Cardium corbis* и *Modiolus demissus*. Хроматограмма *n*-фенилазобензоильных эфиров стеринов из указанных сходна с хроматограммой стеринов из устриц и *Saxidomus giganteus*. Смесь 6,58 *кг* мускулов из *P. caurinus* и 6,58 *кг* Na_2SO_4 экстрагируют петр. эфиром (т. кип. 65—110°, 2 раза по 15 *л*), получают 8 *г* жиров. Экстрагирование тем же объемом $CHCl_3$ дает еще 32,8 *г* жиров. Последние омыляют 10%-ным спирт. р-ром КОН, неомыляемую часть (9,4 *г*) растворяют в CH_3OH и при охлаждении выделяют стерины (**II**), выход 6,49 *г* (69%), т. пл. 132—133°, $[\alpha]^{25}D - 37,7°$. При добавлении воды к маточному р-ру неомыляемой части выделяют 390 *мг* стерина, т. пл. 124—126°. 278 *г* *C. corbis* экстрагируют ацетоном (3 раза по 1 *л*), оставшуюся после удаления р-рителя водн. суспензию экстрагируют эфиром и получают 7,5 *г* жиров. Добавлением $MgCl_2$ к ацетоновому р-ру жиров осаждают фосфатиды. При омылении 10%-ным спирт. КОН 2 часа выделяют **II**, выход 390 *мг*, т. пл. 129—131° (из CH_3OH), $[\alpha]^{25}D - 30,6°$. *n*-Фенилазобензоильные эфиры **II** из *P. caurinus*, *C. corbis* и *M. demissus* хроматографируют на кремнекислоте-целите (приведены данные хроматограммы). Эфир **II** из *P. caurinus* содержит 34,6% **I**, из *C. corbis* — 53,3% **I**, из *M. demissus* — 5,4% **I**. Чистый азоильный эфир **I** (**III**), выделенный из *P. caurinus*, имеет т. пл. 197° (из бзл.-водн. сп.). Гидролиз **III** и последующее ацетилирование дают ацетат **I** (**IV**): после очистки от примесей $\Delta^{5,7}$-стерина р-цией с малеиновым ангидридом **IV** имеет т. пл. 136°, $\alpha^{25}D - 42,9°$. Гидролиз **IV** дает **I**, т. пл. 141° (из CH_3OH), $\alpha^{22}D - 35,7°$; бензоат, т. пл. 147°, $\alpha^{22}D - 14,2°$. При озонировании **IV** в смеси CH_3COOH-$(CH_3CO)_2O$; 1 : 1, получают ацетат 24-кетохолестерина, т. пл. 127°; оксим, т. пл. 169° (из водн. сп.); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 169° (из сп.).

При аналогичной обработке азоиловых эфиров **II** из *C. corbis* и *M. demissus* получают аналогичные результаты. М. Б.

78225. Нерешённые проблемы строения в химии стеринов и стероидов. IV. О возможном строении некоторых стеринов, выделенных из природных соединений. Георг (Problèmes de structure en suspens dans la chimie des stérols et des stéroides. IV. Sur la structure probable de quelques stérols artificiels. Georg A.), Arch. sci., 1954, **7**, № 2, 112—114 (франц.)

На основании обзора литературных данных (библ. 11 назв.) о строении спинастеринов $C_{29}H_{48}O$, из которых α-изомер представляет собою $\Delta^{7,22}$-стигмастадиенол-3β (**I**), β- и δ-изомеры отличаются от **I**, по-видимому, лишь положением двойной связи в боковой цепи, γ-спинастерин (**II**) отличается от остальных трех изомеров положением двойной связи в ядре. Выдвинута гипотеза, согласно которой **II**, т. пл. 160°, $[\alpha]^{20}_{5461}$ 0° (в хлф.), представляет собою $\Delta^{8(14),22}$-стигмастадиен-ол-3β; отмечено, что в случае правильности этой гипотезы возникает вопрос, существует ли **II** уже в гликозиде, из которого он был выделен, или в этом соединении содержится **I**, двойная связь которого изомеризуется в условиях гидролиза (HCl в кипящем $C_5H_{11}OH$). По мнению автора, изоспинастерин (**III**), т. пл. 150°, $[\alpha]D + 5°$ (в хлф.), идентичен **II**, причем некоторая разница их физ.-хим. свойств отнесена за счет того, что **II** может содержать следы неизомеризованного **I**, а в **III** может содержаться $\Delta^{14,22}$-стигмастадиен-ол-3β как конечный продукт изомеризации под влиянием HCl. Сообщение III см. РЖХим БХ, 1955, 3868. Р. Т.

78226. Дегидратация 17α-окси-20-кетопрегнанов. Шпильфогель, Геррис (Dehydration of 17α-hydroxy-20-ketopregnanes. Szpilfogel S. A., Gerris V.), Recueil trav. chim., 1955, **74**, № 11, 1462—1466 (англ.)

Показано, что при дегидратации 17α-окси-20-кетопрегнанов с $POCl_3$ в пиридине легко образуются Δ^{16}-20-кетосоединения. С меньшей скоростью в этих условиях отщепляется 11β-OH-группа. В охлажд. при минус 10—15° р-р 1 *г* 3-ацетата прегнандиол-3α, 17α-диона-3,20 (**I**) в 5 *мл* сухого пиридина добавляют 2 *мл* $POCl_3$ и оставляют на 4 дня при 20°. После хроматографирования получают 6 *г* 3-ацетата Δ^{16}-прегненол-3α-диона-3,20 (**II**), т. пл. 170—171° (из CH_3OH), $[\alpha]D + 104°$. При гидрировании **II** в этилацетате над $Pd/BaSO_4$ получен 3-ацетат прегнанол-3α-диона-11,20 (**III**), т. пл. 137°. Дегидратация 3-ацетата прегнантриола-3α,17α,11β-она-20 (**IV**) (2,5 *г*) осуществлялась, как описано выше, но р-р был оставлен на 24 часа. Получено 1,9 *г* 3-ацетата $\Delta^{9(11)}$-прегнендиол-3α,17α-она-20 (**V**), т. пл. 191—193° (из бзл.-петр. эф.). При омылении 350 *мг* **V** р-ром 300 *мл* KOH в 8 *мл* *трет*-C_4H_9OH в атмосфере N_2 получено 200 *мг* $\Delta^{9(11)}$-прегнендиол-3α,17α-она-20 (**VI**), т. пл. 218—218,5°, $[\alpha]D + 57°$. При дегидратации 2 *г* **IV** описанным выше методом (5 дней) получено 1,07 *г* 3-ацетата $\Delta^{9(11),16}$-прегнадиенол-3α-она-20 (**VII**), т. пл. 151—152,5° (из ацетона). Дегидратация 2 *г* 3-этиленкеталя 4-хлорпрегнандиол-11β, 17α-диона-3,20 (**VIII**) (20 час.) дала 0,75 *г* 3-этиленкеталь-$\Delta^{9(11)}$-4-хлорпрегненол-17α-диона-3,20, т. пл. 176°, $[\alpha]D + 53°$, и 3-этиленкеталь-$\Delta^{9(11),16}$-4-хлорпрегнадиендиона-3,20 (**IX**), т. пл. 208—210°, $[\alpha]D + 155°$. При взаимодействии (48 час) **VIII** с $POCl_3$ получен только **IX**. При омылении 850 *мг* **IX** смесью 15 *мл* CH_3COOH 0,08 *г* H_2SO_4 и 4,5 *мл* воды (110—120°, 1 час.) получают 550 *мг* $\Delta^{9(11),16}$-4-хлорпрегнадиендиона-3,20(**X**), т. пл. 182—184°. Р-р 500 *мг* **X** в 2 *мл* $CHCl_3$ перемешивают 30 мин. в атмосфере N_2 с 300 *мг* семикарбазида в 1 *мл* CH_3COOH, разбавляют водой, экстрагируют $CHCl_3$, после удаления последнего добавляют 1 *мл* CH_3COOH и 1 *мл* пировиноградной к-ты и нагревают 30 мин. при 90°. Получают 315 *мг* $\Delta^{4,9(11),16}$-прегнатриендиона-3,20 (**XI**), т. пл. 199—201° (из хлф.-CH_3OH), $[\alpha]D + 196°$. Для **II**, **VII**, **IX** и **XI** приведены данные УФ-спектра. И. З.

78227. Частичное восстановление стероидных гормонов и родственных соединений. Часть II. Новый синтетический путь к стероидным 20,21-кетолам. Норымберский (Partial reduction of steroid hormones and related substances. Part II. A new synthetic route to steroidal 20 : 21-ketols. Norymberski J. K.) J. Chem. Soc., 1956, March, 517—519 (англ.)

Описан метод превращения 17α,21-диокси-11,20-дикетостероидов в 21-окси-11,20-дикетостероиды. При обработке прегнантриол-3α,17α,21-диона-11,20 (**I**) Zn в кипящей CH_3COOH с последующим ацетилированием образуется диацетат прегнандиол-3α,21-диона-11,20 (**II**). 21-ацетат **I** (**Ia**) и диоксипрегнандиол-3α,17α-дион-11,20 в указанных условиях не реагируют, а кортизон (**III**) и кортизол (**IV**) при этом дают, соответственно, ацетат 11-дегидрокортикостерона (**V**) и ацетат кортикостерона (**VI**). Все в-ва перед анализом сушат в высоком вакууме, при 80—100° 4—16 час., т-ру плавления определяют в блоке Кофлера, $[\alpha]D$ определяют при 15—20° в $CHCl_3$. Хроматографируют на нейтрализованной Al_2O_3 в смеси бензола с этилацетатом. Ацетилирование проводят при помощи $(CH_3CO)_2O$ в пиридине, при ∼ 20°. Методика восстановления заключается в обработке 0,02—0,03 *M* р-ра стероида в 50%-ной CH_3COOH 40—80 молями чистой Zn-пыли при кипячении 60—90 мин. Горячий р-р фильтруют, к фильтрату добавляют лед и 3 н. NaOH в кол-ве, необходимом для нейтр-ции 90% всего кол-ва CH_3COOH, и экстрагируют эфиром-$CHCl_3$. 100 *мг* **I** обрабатывают, как описано выше, ацетилируют, хроматографируют и получают известный **II**, выход 63%, т. пл. 107—109° (из эф.-бнз.), $[\alpha]D + 127°$ (*c* 2,15). При обработке 120 *мг* **Ia**, аналогичной описанной выше, образуется 3α,21-диацетат **I**, выход 85 *мг*, т. пл. 228—231° (из CH_3OH и ацетона-гексана), $[\alpha]D + 112°$ (*c* 1,31), + 89° (*c* 0,82; ацетон). 300 *мг* **IV** обрабатывают Zn, как описано выше, продукт р-ции ацетилируют, хроматографируют и получают **VI**, выход 37%, т. пл. 145—146° (из ацетона-гексана) и, после застывания, 152—153° $[\alpha]D + 221°$ (*c* 0,67). При окислении **VI** CrO_3 получен **V**, т. пл. 178—180°, $[\alpha]D + 247°$ (*c* 0,78). При аналогичной обработке 250 *мг* **III** получают **V**, выход 26%, т. пл. 177—180° (из ацетона-гексана), $[\alpha]D + 242°$ (*c* 0,57). Приведены данные УФ-спектров для **V** и **VI**. Предыдущую часть см. РЖХим, 1956, 39684. М. Б.

78228. 21-Производные соединения S, кортизона и гидрокортизона. Борреванг (21-Derivatives of compounds S, cortisone and hydrocortisone. Borrevang Poul), Acta chem. scand., 1955, **9**, № 4, 587—594 (англ.)

Исходя из соединения S (**I**), кортизона (**II**) и гидрокортизона (**III**, автор получил ряд производных, в которых OH-группа в положении 21 заменена другими группами, именно *п*-толуолсульфонилом, галоидами, CN и SCN. Р-р 1 *г* **I** в 10 *мл* сухого пиридина смешивают при — 70° с р-ром 600 *мг* *п*-толуолсульфохлорида (**IV**) в 6 *мл* CH_2Cl_2, выдерживают при —70° 2 часа и затем 18 час. при +2°. После обычной обработки получают 21-*п*-толуолсульфонат Δ^4-прегнендиол-17α, 21-диона-3,20 (**V**), выход 69,2% т. пл. 159—160° (из CH_3OH); сольват **V**·CH_3OH, т. пл. 97—98°; сольват **V**·C_2H_5OH, т. пл. 160—161°. При обработке **I** ангидридом *п*-толуолсульфокислоты (**VI**) при —70° или 20° выход **V** составляет 41,5%, кипячение реагентов (2,5 часа) понижает выход **V** до 17,3%. При обработке **II** с **IV**, как это описано выше, и выдерживании р-ра при —18° (18 час.) получен *п*-толуолсульфонат Δ^4-прегнендиол-17α, 21-триона-3,11,20 (**VII**), вы-

XUM

ход 73%; сольват VII·C_6H_6, т. пл. 108—109°; сольват VII·CH_3OH, т. пл. 141—143°; с VI выход VII 15,2%, по Шоттену — Бауману выход 48,6%. При обработке III (18 час. при —18°) получают *п*-толуолсульфонат Δ^4-прегнентриол-11 β, 17α, 21-диона-3,20 (VIII); сольват VIII·CH_3OH, т. пл. 119—121°. Р-р 1 *г* V в 5 *мл* ацетона и р-р 1 *г* NaJ в 7 *мл* ацетона кипятят 7—8 мин. После обычной обработки получают 21-иод-Δ^4-прегненол 17α-дион-3,20 (IX), выход 95,4%, т. пл. 135—136° (разл.). Обработка VII и VIII таким образом дает соответственно 21-йод-Δ^4-прегненол-17α-трион-3,11,20 (X), выход 98,3%, т. пл. 155—156° (разл.), и 21-йод-Δ^4-прегнендиол-11β, 17α-дион-3,20 (XI), выход 87,1%, т. пл. 148—149°. Р-р 0,5 *г* V в 5 *мл* CH_3OH и р-р 350 *мг* NaBr в 10 *мл* CH_3OH кипятят 3 часа, получают 21-бром-Δ^4-прегненол-17α-дион-3,20, выход 43,4%, т. пл. 223—224°. Из VII аналогичным образом получен 21-бром-Δ^4-прегненол-17α-трион-3,11,20, выход 85%, т. пл. 249—250° (разл.). Р-р 0,5 *г* V и 1 *г* $CaCl_2$ в 25 *мл* абс. спирта кипятят 5 час., получают 21-хлор-Δ^4-прегненол-17α-дион-3,20, выход 96%, т. пл. 234—235°. Из VII аналогичной обработкой получен 21-хлор-Δ^4-прегненол-17α-трион-3,11,20 (XII), (выход 93,9%, т. пл. 282—284°). При замене $CaCl_2$ на NH_4Cl выход XII составляет 86%. Р-р 0,5 *г* IX и 0,5 *г* KCN в 70 *мл* CH_3OH кипятят 10 мин., получают 21-циан-Δ^4-прегненол-17α-дион-3,20, выход 38,5%, т. пл. 249—251°. Аналогичным образом из X получен 21-циан-Δ^4-прегненол-17α-трион-3,11,20, выход 19,1%. т. пл. 236—237°. В р-р 0,5 *г* IX в 40 *мл* сухого ацетона добавляют 0,5 *г* сухого KSCN и кипятят 5 час., получают 21-тиоциан-Δ^4-прегненол-17α-дион-3,20, выход 94,2%, т. пл. 188—189°. При аналогичной обработке X получен 21-тиоциан-Δ^4-прегненол-17α-трион-3,11,20 (XIII), выход 98,4%, т. пл. 193—194°. Из VII при такой же обработке получен также XIII. Р-р 1 *г* IX в 50 *мг* сухого ацетона и 650 *мг* CH_3COSK кипятят 2,5 часа, получен 21-ацетат Δ^4-прегненол-17α, 21-тиолдиона-3,20, выход 84,6%, т. пл. 219—222° (из сп.). В аналогичных условиях из X получен 21-ацетат Δ^4-прегненол-17α, 21-тиолтриона-3,11,20 (XIV), выход 73%, т. пл. 224—226°. Из VII этим же путем также получен XIV, выход 70,8%. Р-р 0,5 *г* V в 50 *мл* сухого ацетона и 250 *мг* CH_3COOK кипятят 4,5 часа, получают 21-ацетат Δ^4-прегнендиол-17α, 21-диона-3,20, выход 77,3%, т. пл. 228—231°. И. З.

78229. Стероидные сапогенины. XXI. Превращение ацетата гекололактона в производные 12,13-лактона 12, 13-*секо*-Δ^{16}-аллопрегнендиол-3β, 13α-он-20-карбоновой-12 кислоты. Ротман, Уолл (Steroidal sapogenins. XXI. Degradation on hecololactone acetate to derivatives of 12,13-*seco*-16-allopregnene-3β,13α-diol-12-carboxy-20-one 12,13-lactone. Rothman Edward S., Wall Monroe E.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 8, 2228—2229 (англ.).

Ранее (РЖХим, 1955, 55215) было показано, что при окислении гекогенина надбензойной к-той (I) образуется семичленный лактон — гекололактон (II). Превращение ацетата II в 3-ацетат 12,13,-лактона 12,13-*секо*-Δ^{16}-аллопрегнендиол-3β, 13α-он-20-карбоновой-12 к-ты (III) проведено аналогично превращению стероидных сапогенинов в производные Δ^{16}-прегненона-20 (Marker R. E. и др., J. Amer. Soc., 1947, **69**, 2167), но на 3-й стадии гидролиз в сильной щел среде заменен обработкой смесью *трет*-C_4H_9OH-вода-$NaHCO_3$. При этом легко выделяется нерастворимый в эфире III, обладающий аномально низким максимумом УФ-поглощения при 227 *mμ* и левым вращением. Двойная связь Δ^{16} в III инертна по отношению к I, но при действии H_2O_2 в щел. среде получается 16,17-окись 3-ацетата 12,13-лактона 12,13-*секо*-аллопрегнандиол-3β,13α-он-20-карбоновой-12 к-ты (IV), образующаяся также в результате замыкания под действием $(CH_3CO)_2O$ лактонного кольца в 16,17-окиси 3-ацетата 12,13-*сек*-аллопрегнандиол- 3β,13α - он-20 - карбоновой - 12 к-ты (V), которая получается при частичном омылении III. IV получен также действием I на 3-ацетат Δ^{16}-аллопрегненол-3β-диона-12,20 (VI). При гидрировании III дает 3-ацетат 12,13-лактона 12,13-*секо*-аллопрегнанол-3β-он-20-карбоновой-12 к-ты (VII). 24,4 *г* II в 75 *мл* $(CH_3CO)_2O$ нагревают 19 час. в запаянной трубке (185°), после охлаждения отделяют 5 *г* II и остаток окисляют CrO_3 при 15°. После перемешивания 100 мин. при 20° смесь выливают в воду, стероиды извлекают эфиром, отгоняют р-ритель в вакууме. Остаток растворяют в 125 *мл* *трет*-C_4H_9OH, добавляют 125 *мл* 5%-ного водн. р-ра $NaHCO_3$ и встряхивают в течение ~12 час. При добавлении воды и эфира выделяется III, выход 65%, двойная т. пл. 173,5° и 203—205°, $[\alpha]^{25} D - 26°$. Р-р 9,8 *г* III в 660 *мл* CH_3OH обрабатывают 37 *мл* 30%-ного р-ра H_2O_2 при 10°, добавляют р-р 4,1 *г* NaOH в 21 *мл* воды и оставляют на 12 час. при 10°. После нейтр-ции извлекают $CHCl_3$, получают V, т. пл. 210—213,5°, $[\alpha]^{25} D + 33,4°$ (CH_3OH). При действии на V $(CH_3CO)_2O$ в C_5H_5N образуется IV, выход 38%, т. пл. гексагональной формы 265—267° (эф.), т. пл. октагональной формы 269—270°, $[\alpha]^{25} D + 17,8°$. К смеси 5,37 ммоля (2 *г*) VI и 21,48 ммоля I в 44,32 *мл* $CHCl_3$ при 5° добавляют 1 *мл* 10%-ного р-ра H_2SO_4 в CH_3COOH и оставляют на 2 недели. Получено после обработки реакционной смеси 350 *мг* IV; т. пл. 266—270° (ацетон). ИК-спектр аналогичен спектру IV из III. 2 *г* III в 75 *мл* тетрагидрофурана гидрируют с 1 *г* 5%-ного Pd / C (3 *ат*, 6 час.). Получают VII выход 0,4 *г*, двойная т. пл. 172,5° и затем 184—189° (ацетон), $[\alpha]^{25} D + 60,4°$. Сообщение XX, см. РЖХим, 1955, 18851. Л. Ч.

78230. Гликозиды и агликоны. Сообщение 150. Гликозиды *Antiaris toxicaria* Lesch. Дольдер, Тамм, Рейхштейн (Die Glykoside von *Antiaris toxicaria* Lesch. Glykoside und Aglykone. 150. Mitteilung. Dolder F., Tamm Ch., Reichstein T.), Helv. chim. acta, 1955, **38**, № 6, 1364—1396 (нем.)

Описано выделение активных сердечных гликозидов из 1 *л* млечного сока *Antiaris toxicaria* Lesch. (*Moraceae*) (Индонезия), стабилизированного прибавлением 1,5 *л* смеси C_2H_5OH и $CHCl_3$. Исследовался верхний жидкий слой, слитый с выделившейся на дне сосуда вязкой резинообразной массы, которая была промыта 500 *мл* смеси $CHCl_3$-C_2H_5OH (1 : 1). Соединенный с промывной жидкостью верхний слой (общий объем = 3 *л*) обрабатывали сначала спиртом, потом $Pb(OH)_2$, фильтрат подкисляли разб. H_2SO_4 до pH 6, упаривали в вакууме до небольшого объема и остаток извлекали фракционно р-рителями. Полученные экстракты подвергали распределительному хроматографированию, причем выделены 5 кристаллич. гликозидов: A (I), B (II), C (III), E (IV) и F (V), из которых I, II, IV и V оказались новыми в-вами. Хроматографированием на бумаге обнаружено присутствие гликозидов D и G (VI), не выделенных в чистом виде. VI очень трудно отделяется от II и, по-видимому, идентичен с α-антиарином (VII), выделенным ранее (Kiliani H., Ber., 1913, **46**, 2179). IV, I и, II выделены в очень малом кол-ве. IV, $C_{29}H_{44}O_{11}$, т. пл. 264—272° (испр.; из CH_3OH-H_2O-ацетона), $[\alpha]^{25} D - 45,0° \pm 3°$ (*c* 1,226; CH_3OH); потеря при высушивании 2,78% (5 час., 110°). I, $C_{29}H_{42}O_{11}$, т. пл. 236,5—239° (испр.; из CH_3OH-эф.), $[\alpha]^{25} D + 0,8° \pm 4°$ (*c* 0,6473; CH_3OH); потеря при высушивании 9,4% (3 часа, 110°); не содержит OCH_3, V, $C_{29}H_{44}O_{10}$, антиозид, не содержит OCH_3;

XUM

двойная т. пл. ~ 191—210°/242—252° (испр.; из CH_3OH-эф.), $[\alpha]^{21}D - 7{,}5° \pm 2°$ (*c* 0,912; CH_3OH); потеря при высушивании 9,45% (5 час.; 110°). О-ацетилантиозид (триацетат или тетрацетат), $C_{35}H_{50}O_{13}$ или $C_{37}H_{52}O_{14}$, т. пл. 238—239° (испр.; из ацетона-эф.), $[\alpha]^{25}D + 1{,}7° \pm 3°$ (*c* 0,877; хлф.), потеря при высушивании 0,2% (3 часа; 100°); устойчив к CrO_3 в лед. CH_3COOH (3 часа, 20°). **II**, богорозид, $C_{29}H_{42}O_{12}$, т. пл. 257—263° (испр.; из воды-ацетона), $[\alpha]^{25}D - 4{,}6° \pm 2°$ (*c* 1,098; CH_3OH-H_2O; 1 : 1); потеря при высушивании 1,55% (6 час., 110°); очень близок к **VII**, но отличается от него большей растворимостью в воде, по т-ре плавления и по величине R_f. **III**, $C_{29}H_{42}O_{11}$, т. пл. 240—245° (испр.; из CH_3OH-H_2O), $[\alpha]^{20}D + 2{,}2° \pm 2°$ (*c* 0,9333; CH_3OH-H_2O; 1 : 1); потеря при высушивании 2,99% (5 час., 110°); не содержит OCH_3-группы. **III** идентифицирован с выделенным ранее β-антиарином (см. ссылку выше). По аналогии с **VII**, для которого ранее (Doebel K., Schlitter E., Reichstein T., Helv. chim. acta, 1948, **31**, 688) была предложена частичная ф-ла, авторы предлагают гипотетич. частичную ф-лу для **III**.

III R=R″=H, R′=CHO; **VIII** R=COC_6H_5, R′=CHO, R″=H; **XI** R=R″=H, R′=CH_2OH; **XII** R=R″=$COCH_3$, R′=CH_2OCOCH_3; **XIII** R=H, R′=CH_2OCOCH_3, R″=$COCH_3$; **XIV** R=R″=COC_6H_5, R′=$CH_2OCOC_6H_5$; **XVI** R=R′=R″=R‴=H; **XVII** R=R′=$COCH_3$, R″=R‴=H; **XVIII** R=R′=COC_6H_5, R″=R‴=H; **XX** R=R′=R‴=$COCH_3$, R″=OH; **XXI** R=R′=R‴=$COCH_3$, R″=OSO_2CH_3

Ацетилированием **III** получена смесь в-в, из которой после хроматографирования на Al_2O_3 выделены два ацетата: с т. пл. 147—150° (испр.) и с т. пл. 175—178° (испр; из ацетона-эф.). О-бензоил-β-антиарин (**VIII**) является, по-видимому, трибензоатом, хотя его анализ близок также к тетрабензоату ($C_{50}H_{54}O_{14}$ или $C_{57}H_{58}O_{15}$), т. пл. 292,5—293,5° (испр.; разл.; из ацетона-эф.), $[\alpha]^{23}D + 80{,}6° \pm 2°$ (*c* 1,09; ацетон). Окислением **VIII** CrO_3 в лед. CH_3COOH (16 час. стояния) получен нейтр. продукт (**IX**), который очищали хроматографированием (Al_2O_3), **IX**, $C_{50}H_{52}O_{14}$, т. пл. 240—244,5° (испр.; из ацетона-эф.), $[\alpha]^{25}D + 81{,}8° \pm 3°$ (*c* 0,58; ацетон); потеря при высушивании 0,76% (3 часа, 100°). Следовательно, **VIII** имеет свободную вторичную OH-группу. Для **IX** предложена гипотетич. ф-ла строения по аналогии с соответствующим производным бензоата **VII**. После гидролитич. расщепления **III** конц. HCl в смеси ацетона с диоксаном (12 дней в темноте, 20°) выделен только углевод, идентифицированный с L-рамнозой (**X**). С лучшими результатами проведено расщепление **III** после предварительного восстановления CO-группы. К р-ру **III** в смеси диоксан-вода (3 : 1) прибавляли по каплям при перемешивании (30 мин.) р-р $NaBH_4$ в той же смеси и оставляли стоять (5 час.; 20°). Получен гликозид, названный «al-дигидро-β-антиарин» (**XI**) по аналогии с восстановленным **VI**. **XI**, $C_{29}H_{44}O_{11}$, т. пл. 248—257° (испр.; разл.; из CH_3OH-эф.), $[\alpha]^{26}D - 6{,}7 \pm 2°$ (*c* 1,085; CH_3OH); потеря при высушивании 4,85%, 4,98% (5 час.; 110°). Получен О-пентацетил-al-дигидро-β-антиарин (**XII**), $C_{39}H_{54}O_{16}$, т. пл. 260—262° (испр., из ацетона-эф.), $[\alpha]^{26}D + 6{,}1 \pm 2°$ (*c* 1,017; ацетон); потеря при высушивании ~0,70%, 2,36% (3 часа; 100°). Омылением **XII** $KHCO_3$ получен диацетат **XI** (**XIII**), т. пл. 190—195° (испр.; из CH_3OH-эф.), $[\alpha]^{25}D + 11{,}9 \pm 2°$ (*c* 1,511; CH_3OH). Получен О-пентабензоил-al-дигидро-β-антиарин (**XIV**), $C_{64}H_{64}O_{16}$, т. пл. 182—191° (испр.; из ацетона-CH_3OH); $[\alpha]^{21}D + 71{,}0 \pm 3°$ (*c* 0,732; хлф.); потеря при высушивании 1,67% (3 часа, 100°). **XII** и **XIV** устойчивы к CrO_3 в лед. CH_3COOH. Опыты дегидратации **XI** с конц. HCl и **XII** с $POCl_3$ не дали положительных результатов. Окислением **XII** $KMnO_4$ в ацетоне при встряхивании (4,5 часа) получен нейтр. продукт, представляющий собой по УФ-спектру кетолактон (**XV**), т. пл. 153—158° (испр.; из ацетона-эф.), $[\alpha]^{24}D - 29{,}2° \pm 2°$ (*c* 1,13; хлф.). Гидролитич. расщеплением **XI** конц. HCl в ацетоне (13 дней, 20°) получены **X** и al-дигидроантиаригенин (**XVI**), $C_{23}H_{34}O_7$, т. пл. 161—162° (испр.; из ацетона-эф.); $[\alpha]^{22}D + 37{,}4° \pm 2°$ (*c* 1,17; CH_3OH); потеря при высушивании 0,66%; 4,77% (3 часа, 120°); О-триацетат **XVI** (**XVII**), т. пл. 214—215,5° (испр.; из ацетона-эф.), $[\alpha]^{21}D + 46{,}2 \pm 2°$ (*c* 0,992; CH_3OH); потеря при высушивании 0,29% (3 часа, 100°); О-трибензоат **XVI** (**XVIII**), т. пл. 223—225° (испр.; из ацетон-эф.); $[\alpha]^{25}D + 32{,}8° \pm 2°$ (*c* 1,53; хлф.); потеря при высушивании 0,4%, 0% (5 час.; 100°). **XVII** и **XVIII** устойчивы к CrO_3 в лед. CH_3COOH. На основании молекулярных вращений **XVI** и углеводной части **III** представляет α-L-рамнозид. Так как в настоящее время трудности получения материала препятствуют дальнейшему исследованию строения **XVI**, авторы провели предварительный опыт, взяв в качестве модели легко доступный убагенин (**XIX**). Действием CH_3SO_2Cl на О-триацетат **XIX**, имеющий, по-видимому, частичную ф-лу (**XX**) (3 часа, 0°; затем 16 час., 20°) получен мезилат **XX** (**XXI**), $C_{30}H_{42}O_{13}S$, т. пл. 175—178° (испр.; разл., из CH_3OH-эф.), $[\alpha]^{20}D - 11{,}0° \pm 2°$ (*c* 1,591; CH_3OH). При нагревании **XXI** с NaJ количественно выделился Na-мезилат. Получено в незначительном кол-ве в-во, не содержащее J и дающее желтое окрашивание с тетранитрометаном. Даны кривые УФ-спектров, хроматограммы на бумаге, таблицы результатов распределительного хроматографирования, таблицы цветных р-ций с 84%-ной конц. H_2SO_4 и сравнительные данные биологич. испытаний. Сообщение 149 см. РЖХим, 1956, 32611. В. М.

78231. Гликозиды и агликоны. Сообщение 151. О гликозидах из *Bowiea volubilis* Harvey. 7 сообщение. Кац (Über die Glykoside von *Bowiea volubilis* Harvey. 7. Mitteilung. Glykoside und Aglykone, 151. Mitteilung. Katz A.), Helv. chim. acta, 1955, **38**, № 6, 1565—1572 (нем.)

Из луковиц *Bowiea volubilis* Harvey (**I**), кроме ранее обнаруженного бовозида (**II**) (РЖХим, 1955, 26317), выделены: моноацетильное производное **II** (**III**), агликон $C_{24}H_{32}O_5$, названный набогенином (**IV**) и боназид (**V**), новый гликозид, состав которого еще не установлен. По ИК-спектру и цветной р-ции с 84%-ной H_2SO_4 **IV** близок к сциллиглаукозидину; по токсичности **IV** примерно на 50% превосходит убаин (**VI**). **V** не дает цветной р-ции с 84%-ной H_2SO_4, дает отрицательную р-цию Келлера-Килиани и при кипячении с 0,05 н. H_2SO_4 отщепляет сахар, что указывает на наличие Δ^4-двойной связи. Токсичность **V** соответствует $^1/_3$ токсичности **VI**. Измельченные **I** подвергают самоферментации (37°, 24 часа в атмосфере N_2) и экстрагируют, как описано для *Bowiea kilimandscharica* (РЖХим, 1956, 16205). Первый эфирный экстракт отбрасывают. Из второго — пятого эфирных экстрактов получают после отгонки р-рителя 2,28 *г* сухого остатка, который хроматографируют на 70 *г* нейтр. Al_2O_3. Смесью $CHCl_3$-C_6H_6 (1 : 1) и первой порцией $CHCl_3$ вымывают 638 *мг* некристаллич. смеси в-в. Из второй и третьей $CHCl_3$-фракции после

ХИМ

перекристаллизации из ацетона-эфира выделяют **IV**, выход 95 *мг*, т. пл. 250—256° (из CH_3OH), $[\alpha]^{25}D$ + +34,5±3° (*c* 0,868; в $CHCl_3$-CH_3OH; 1 : 1); ацетильное производное (пиридин, $(CH_3CO)_2O$, 20°, 45 час.), т. пл. 224—244° (из ацетона-эф.), $[\alpha]^{25}D$ + 19,7±3° (*c* 0,674; в хлф.). При вымывании хроматограммы смесью $CHCl_3$+ +0,5% CH_3OH получают **III**, выход 235 *мг*, т. пл. 165—182°, $[\alpha]^{25}D$ — 74,0±3° (*c* 0,865; в хлф.). При ацетилировании (пиридин, $(CH_3CO)_2O$, 35°, 45 мин.; 65—67°, 60 мин.). **III** переходит в ди-(или три?)-ацетильное производное **II** (**VII**), т. пл. 220—231° (из ацетона-эф.), после растирания кристаллов, т. пл. 215—228°, $[\alpha]^{25}D$— —87,1±2° (*c* 0,861; в $CHCl_3$). Из $CHCl_3$-экстракта **I** (после кристаллизации из ацетона и CH_3OH) выделяют **II**, выход 950 *мг*, т. пл. 298—304°. При хроматографировании маточных р-ров на Al_2O_3 вымывают ($CHCl_3$ и $CHCl_3$+ +0,5% CH_3OH) 395 *мг* **III**. Исчерпывающее ацетилирование **II** приводит к **IV**, т. пл. 221—228° (из ацетона-эф.), $[\alpha]^{25}D$ — 87,7±2° (*c* 0,958; в хлф.). Из $CHCl_3$-спиртового экстракта **I** после кристаллизации из CH_3OH-эфира и из ацетона получают **V**, т. пл. 305—313° (из CH_3OH); ацетильное производное (пиридин, $(CH_3CO)_2O$, 65—70°, 1 час.), т. пл. 219—224°, $[\alpha]^{25}D$ + 29,4±4° (*c* 0,612; в хлф.). Ацетилирование бовогенина А (пиридин, $(CH_3CO)_2O$, 70°, 1 час) приводит к ацетилбовогенину А (**VIII**), т. пл. 256—276° (из ацетона); $[\alpha]^{25}D$ — 10,8±8° (*c* 0,231; в CH_3OH). Приведены кривые ИК-спектров **III**, ацетата сциллиглаукозидина и **VIII**. Сообщение 6 см. РЖХим, 1955, 52041. Л. Б.

78232. Гликозиды и агликоны. Сообщение 152. Расщепление тангинигенина. З и г г, Т а м м, Р е й х- ш т е й н (Abbau des Tanghinigenins. Glykoside und Aglykone, 152. Mitteilung. S i g g H. P., T a m m Ch. R e i c h s t e i n T.), Helv. chim. acta, 1955, **38**, № 7, 1721—1748 (нем.)

Полностью установлено строение тангинигенина (**I**). Озонирование 3-ацетата **I** (**II**) приводит к кетолу (**III**), который при окислении CrO_3 переходит главным образом в кетолактон (**IV**) наряду с небольшим кол-вом к-ты (**V**). Факт образования **IV** доказывает, что заместитель при C_{17} и 14-ОН-группа *цис*-ориентированы. Вероятно, они занимают β-положение к стероидному скелету, так как 17α-изомеры физиологически неактивны. Окислением **III** HJO_4 получают главным образом **V**, которая при омылении дает оксикислоту (**VI**). Озонирование 3-ацетата эпитангинигенина (**VII**) приводит к метиловому эфиру оксикислоты (**VIII**). Последний при обработке CrO_3 дает 3-кетометиловый эфир (**IX**), полученный также окислением метилового эфира **VI** (**X**). Восстановлением метилового эфира **V** (**XI**) $LiAlH_4$ синтезируют триол (**XII**), который при окислении CrO_3 дает **IX**. Каталитич. гидрированием 3-ацетата **VIII** (**XIII**) при 100° из 120 *ат* над Pt в лед. CH_3COOH получают продукт $C_{23}H_{32-34}O_4$ (**XIV**) невыясненного строения. Дегидратация **XI** и последующее гидрирование над Pt приводят к метиловому эфиру 3β-ацетокси-$\Delta^{8(9)}$-этиеновой к-ты (**XV**) и известному кетоэфиру (**XVI**). Аналогично из **XIII** получают 3-эпимер **XV** (**XVII**). Показано, что метиловый эфир 3α-ацетокси-Δ^{7}-этиеновой к-ты в условиях гидрирования над Pt в лед. CH_3COOH изомеризуется в **XVII**. Дегидратация с $SOCl_2$ **XIII** приводит к метиловому эфиру 3α-ацетокси-7α-окси-$\Delta^{8(14),15}$-этиадиеновой к-ты (**XVIII**) (положение двойных связей окончательно не установлено), окисляющемуся под влиянием CrO_3 в соответствующий 7-кетоэфир (**XIX**). Р-цией мезилата **I** с NaJ и последующим дегалоидированием Zn в C_2H_5OH-лед. CH_3COOH получают кетолактон (**XX**). Аналогично мезилат **X** дает кетоэфир (**XXI**). Омыление **XXI**, восстановление полученной кетокислоты Li в жидком NH_3 и *н*-C_3H_7OH с последующим метилированием CH_2N_2 и окислением CrO_3 приводит к предельному кетоэфиру (**XXII**). На основании изучения ИК-спектров показано, что CH_3COO-группа в **II**, **III**, **IV**, **XI** и **XVI** находится в полюсном, а в **XIII** и **XVIII** — в экваториальном положениях. 3 *г* **II**, т. пл. 240—242°, озонируют ранее описанным методом (Mayer K., Helv. chim. acta, 1947, **30**, 1976), омылением про-

I, III, V, VI, VIII, IX, XII; XVI, XXII; XX, XXI; IV

I R=(H, OH), R′=—C=CHCOO; III R=(H, OCOCH₃), R′=COCH₂OH;

V R=(H, OCOCH₃), R′=COOH; VI R=(H, OH), R′=COOH;

VIII R=(OH, H), R′=COOCH₃; IX R=O, R′=OCOCH₃;

XII R=(H, OH), R′=CH₂OH; XVI R=OCOCH₃, R′=O;

XX R=—C=CHCOO; XXI R=COOCH₃; XXII R=H, R′=O

дукта получают 2,48 *г* **III**, т. пл. 165—174° (из эф.-ацетона), $[\alpha]^{22}D$ + 6,6±2° (*c* 1,137). 2,07 *г* **III** окисляют HJO_4 (см. ссылку выше) до **V**, выход 1,75 *г*, т. пл. 219—221° (из ацетона-петр. эф.), $[\alpha]^{24}D$ — 1,3°±2° (*c* 1,514). **V** существует также в модификации с т. пл. 160—161°. При обработке **V** CH_2N_2 с последующим ацетилированием получают **XI**, т. пл. 147—148° (из эф.-петр. эф.), $[\alpha]^{24}D$ + 21,9±2° (*c* 0,9602). При окислении CrO_3 в лед. CH_3COOH 0,3 *г* **III** дают 90 *мг* **V** и 190 *мг* **IV**, т. пл. 280—282° (из эф.-ацетона). Озонирование 1,28 *г* **VII** приводит к 1,03 *г* 3α-эпимера **III**. Последний при окислении HJO_4 дает 0,995 *г* к-ты, метилированием которой получают **XIII**, т. пл. 138—140° (из эф.-петр. эф. и сублимация при 125°/0,01 *мм*), $[\alpha]^{21}D$ + 40°±2° (*c* 1,175). Омылением **V** или **XI** приготовляют **VI**, т. пл. 232—234° (из хлф.-эф.), $[\alpha]^{21}D$ + 4,1°±2° (*c* 0,9814; CH_3OH), который с CH_2N_2 дает **X**, т. пл. 102—108° (из эф.-петр. эф.), $[\alpha]^{24}D$ + 15,2±2° (*c* 1,385). 80 *мг* **XIII** обрабатывают (14 час., 20°) 1%-ным р-ром HCl (газ) в CH_3OH и продукт р-ции хроматографируют на Al_2O_3. Смесью эфир-$CHCl_3$ вымывают 18 *мг* **VIII**, т. пл. 78—80° (из эф.-пентана), $[\alpha]^{25}D$ + 28,3±2° (*c* 0,9179). **X** окисляют CrO_3 в лед. CH_3COOH и продукт хроматографируют на Al_2O_3. Смесью C_6H_6-$CHCl_3$ (9 : 1) вымывают **IX**, т. пл. 76—77° и 114—116° (из эф.-пентана), $[\alpha]^{25}D$ + 12,8±2° (*c* 1,251). **IX** синтезируют также окислением **VIII**. 225 *мг* **XIII** гидрируют (18 час., 120 *ат*, 100°) над Pt в лед. CH_3COOH и продукт хроматографируют на Al_2O_3. Петр. эфиром-C_6H_6 (1 : 1) вымывают 15 *мг* **XIV**, т. пл. 132—134° (из эф.-пентана), $[\alpha]^{25}D$ + 140,4±2° (*c* 1,012). Восстановлением 82 *мг* **XI** $LiAlH_4$ в кипящем эфире приготовляют 44 *мг* **XII**, т. пл. 202—204° (из ацетона-эф.), $[\alpha]^{25}D$ — 8,1±2° (*c* 1,037; CH_3OH). Окислением 26 *мг* **XII** CrO_3 в лед.

CH_3COOH получают продукт, который метилируют CH_2N_2 и хроматографируют на Al_2O_3, а затем повторно окисляют CrO_3; выделяют 7 *мг* **IX**. 615 *мг* **XI** нагревают (1 час, 130°, при 80° р-ция не идет) с 4 *мл* $POCl_3$ в 15 *мл* абс. пиридина. Полученное масло хроматографируют на Al_2O_3. C_6H_6 и его смесью с петр. эфиром или $CHCl_3$ вымывают 186 *мг* фракции **А**, $CHCl_3$ вымывают 182 *мг* фракции **Б**. Фракцию **А** гидрируют над Pt в лед. CH_3COOH и хроматографируют на Al_2O_3. Петр.-эфиром-C_6H_6 (1 : 1) вымывают 8 *мг* **XV**, т. пл. 123—125° (из CH_3OH при —10°), $[\alpha]^{27}D + 79,1 \pm 4°$ (*c* 0,5335). Аналогично из фракции **Б** получают 18 *мг* **XVI**, т. пл. 139—141° (из эф.-пентана), $[\alpha]^{26}D$ 15,7$\pm$4° (*c* 0,4459). Дегидратация **XI** с $SOCl_2$ протекает гораздо легче (0°) и приводит к аналогичным результатам. 150 *мг* **XIII** дегидратируют $SOCl_2$ в пиридине и продукт хроматографируют на Al_2O_3. С помощью C_6H_6 вымывают 3 *мг* в-ва неизвестного строения с т. пл. 213—214° (из эф.-пентана). Смесью C_6H_6-$CHCl_3$ вымывают 35,5 *мг* **XVIII**, т. пл. 172—174° (из ацетона-эф.), $[\alpha]^{20}D$ 270,5$\pm$2° (*c* 0,9612). Дегидратация 317 *мг* **XIII** с последующим гидрированием над PtO_2 в лед.CH_3COOH и хроматографированием на Al_2O_3 (вымывают C_6H_6-петр.-эф.) приводит к 58 *мг* **XVII**, т. пл. 125—127° (из CH_3OH при —10°), $[\alpha]^{22}D + 97,1 \pm 2°$ (*c* 1,177). 40 *мг* **XVIII** окисляют CrO_3 в пиридине и продукт хроматографируют на Al_2O_3. С помощью C_6H_6 и C_6H_6-$CHCl_3$ вымывают в-во **XIX**, выход 14 *мг*, т. пл. 180—190° (из ацетона-эф.), $[\alpha]^{25}D + 341,8 \pm 3°$ (*c* 0,8484) 121 *мг* **I** обрабатывают CH_3SO_2Cl в пиридине. Продукт нагревают (80°, 6 час.) с 145 *мг* NaJ в ацетоне, а затем обрабатывают 0,6 *г* Zn в 20 *мл* спирта и 1,5 *мл* лед. CH_3COOH и хроматографируют на Al_2O_3. С помощью C_6H_6 вымывают 28 *мг* **XX**, т. пл. 175—181° (из ацетона-эф.), $[\alpha]D - 104,4 \pm 3°$ (*c* 0,6974, ацетон). 330 *мг* **VI** метилируют CH_2N_2 и обрабатывают аналогично предыдущему. Возгонкой продукта при 135°/0,01 *мм* получают 33 *мг* **XXI**, т. пл. 137—141° (из эф.-пентана), $[\alpha]^{27}D -$ 112,2$\pm$2° (*c* 1,0025). 32 *г* **XXI** омыляют KOH, полученную к-ту, т. пл. 218—222° (испр.; из эф.), восстанавливают Li в жидком NH_3 и *н*-C_3H_7OH. После метилирования CH_2N_2 и окисления CrO_3 в лед. CH_3COOH смесь хроматографируют на Al_2O_3. С помощью C_6H_6 вымывают продукт, который перегоняют при 100—130°/0,01 *мм*. Получают 8 *мг* **XXII**, т. пл. 168—172° (из эф.-пентана), $[\alpha]^{25}D + 16,6 \pm 3°$ (*c* 0,6638). Аналогичное восстановление 45 *мг* 3-кето-Δ^4-этиеновой к-ты приводит после метилирования, окисления CrO_3 и хроматографии на Al_2O_3 (вымывают C_6H_6-петр. эф., 1 : 1) к метиловому эфиру 3-кето-5-α-этиановой к-ты, выход 25 *мг*, т. пл. 182—185° (из эф.-пентана). Приведены кривые ИК-спектров **III**, **IV**, **IX**, **XI**, **XIII**, **XVI**, **XVII**, **XVIII**, **XXI** и **XXII**, а также метилового эфира 3β-ацетоксиэтиановой к-ты, кетолактона (**XXIII**) из 3-ацетилдигитоксигенина; УФ-спектров **III**, **IV**, **IX**, **XI**, **XIV**, **XV**, **XVI**, **XVII**, **XVIII**, **XIX**, **XX**, **XXI** и **XXII**, а также **XXIII**, кетолактона из периплогенина и кетолактона из буфоталина. Г. С.

78233. Гликозиды и агликоны. Сообщение 153. Открытие гликозидов и агликонов типа Scilla-Bufo **на хроматограммах на бумаге с помощью непосредственной фотографии. Бернаскони, Зигг, Рейхштейн** (Nachweis von Glykosiden und Aglykonen vom Scilla-Bufo-Typ auf Papierchromatogrammen durch direkte Photokopie. Glykoside und Aglykon. 153. Mitteilung. Bernasconi R., Sigg H. P., Reichstein. T.), Helv. chim. acta, 1955, 38, № 7, 1767—1775 (нем.)

Вследствие того, что проявление хроматограммы на бумаге (для гликозидов типа Scilla-Bufo), имевшимися до сих пор методами дает недостаточно хорошие результаты при низкой чувствительности, авторы предлагают свой метод. Хроматограммы на бумаге просвечиваются УФ-светом с $\lambda_{макс}$ 280—320 *мμ*, который затем попадает на фотобумагу, на которой отпечатываются светлые пятна разделяемых в-в. Чувствительность метода 0,005 *мг*. Источником света служит ртутно-кварцевая лампа (приведена спектральная характеристика ее световой эмиссии). Приведены характеристики проницаемости различных светофильтров, хроматограммы на бумаге, их фотокопии, а также прибор для про-из-ва опыта. Фильтровальную бумагу (ватман № 1, полосы 45 × 12 *см*) дважды смачивают смесью 16 *мл* пропиленгликоля, 4 *мл* воды и 80 *мл* CH_3COCH_3 и выжимают между листами свежей бумаги. Р-р 0,003—0,03 *мг* смеси в-в в 0,02 *мл* CH_3OH наносят в исходную точку. Полосу затем выдерживают (16 час.) в камере, насыщ. водой и пропиленгликолем. Хроматограмму помещают на контрастную фотобумагу и прижимают толстой пластинкой плексигласа (на основе метилметакрилата). Фотографирование производят при расстоянии источника света от фотобумаги, равном 905 *мм*. Г. С.

78234. Гликозиды и агликоны. Сообщение 154. Гликозиды семян *Calotropis procera* **R. Br. Раджагопалан, Тамм, Рейхштейн** (Die Glykoside der Samen von *Calotropis procera* R. Br. Glycoside und Aglykone. 154. Mitteilung. Rajagopalan S., Tamm Ch., Reichstein T.), Helv. chim. acta, 1955, 38, № 7, 1809—1824 (нем.)

Из семян растений *Calotropis procera* R. Br. (*Asclepiadiceae*) (**I**), произрастающего в Эритрее, после ферментативного расщепления выделены короглаукигенин (**II**) (0,437%, считая на необезжиренные высушенные семена), фругозид (**III**) (0,0224%), коротоксигенин (**IV**) (0,0065%), новое кристаллич. в-во, названное соединением B (**V**) (0,00103%) и некристаллич. фракция, содержащая новое в-во D (**VI**). Общее содержание кристаллич. в-в в этом образце **I** 0,476%. Из образца семян **I**, произрастающего в Ниассаленде, после ферментации выделены **III** (0,231%), **V**(0,00082%) и в-во, вероятно идентичное калотропину(**VII**) (0,00094%), общее содержание кристаллич. в-в 0,233%. По значениям R_f **V** и **VI** отличаются от в-в, выделенных ранее из листьев и стеблей **I** и *Calotropis gigantea* (Hesse G., Campp H. W., Chem. Ber., 1952, 85, 933). При хроматографировании на бумаге экстрактов семян **I** (из Эритреи), не подвергнутых предварительной ферментации, наряду с указанными соединениями обнаружено растворимое в воде в-во, названное в-во A (**VIII**), вероятно представляющее собой глюкозидофругозид. Высказано предположение, что выделенный ранее из листьев и стеблей **I** ушаридин (см. ссылку выше) имеет кетогруппу, связанную с $C_{(10)}$ и обладает *транс*-сочленением колец *A* и *B*. 130 *г* измельченных семян **I** из Эритреи, обезжиренных петр. эфиром, оставляют с водой и толуолом 3 дня при 37° и экстрагируют 10 раз водн. спиртом (с постепенным повышением конц-ии сп. от 50 до 95%). Экстракт упаривают в вакууме при 35—40°, остаток экстрагируют эфиром (остаток (**а**) 2,7 *г*), $CHCl_3$ (остаток (**б**) 2,4 *г*) и смесью $CHCl_3$ со спиртом, 2 : 1 (остаток (**в**) 0,42 *г*). Р-р **а** в 120 *мл* 70%-ного CH_3OH экстрагируют петр. эфиром (3×120 *мл*), водно-метанольный р-р упаривают, остаток (430 *мг*) хроматографируют на Al_2O_3. $CHCl_3$ вымывают последовательно **IV**, выход 11 *мг* (неочищ.), т. пл. 224—227° (из CH_3OH-эф.), $[\alpha]^{25}D$ 40,7$\pm$ $\pm$3° (*c* 0,5973; в CH_3OH), и смесь **IV** и **II** (12 *мг*). Дальнейшим вымыванием $CHCl_3$ и смесью $CHCl_3$-CH_3OH (99 : 1) выделяют **II**, выход 64 *мг* (неочищ.), т. пл. 236—243° (из CH_3OH-эф.), $[\alpha]^{22}D + 27,6 \pm 2°$ (*c* 1,256; в CH_3OH), $\lambda_{макс}$ 218 *мμ*, lg ε 4,21 (в сп.); диацетат, т. пл. 215—217° (из ацетона-эф.), $[\alpha]^{20}D + 6,2 \pm 1,5°$ (*c* 1,567; в хлф.). Остаток **б** экстрагируют теплым CH_3OH, фильтруют, фильтрат упаривают, остаток разделяют на фракции растворимую (**г**) и нерастворимую (**д**) в $CHCl_3$. Фракцию **г** (0,67 *г*) хроматографируют. Вымывание $CHCl_3$ и смесью $CHCl_3$-CH_3OH (99 : 1) приводит к **II**, выход 185 *мг* (неочищ.). При хроматографировании 1 *г* фракции **д** на Al_2O_3 смесью $CHCl_3$-CH_3OH (9 : 1) вы-

XUM

мывают 385 *мг* **II**, а вымыванием CH_3OH выделяют 369 *мг* студнеобразной фракции, содержащей **VI**. При хроматографировании вымыванием смесью $CHCl_3$-CH_3OH (99 : 1) выделяют **II** (21 *мг*); вымывание смесью $CHCl_3$-CH_3OH (95 : 5) дают **V**, выход 17 *мг* (неочищ.), т. пл. 247—249° (из ацетона-эф.), $[\alpha]^{26} D + 23,6 \pm 3°$ (*c* 0,7561; в CH_3OH), $\lambda_{макс}$ 218 *mμ*, $\lg \varepsilon$ 4,21 (в сп.). Анализ **V** не производился. Смесями $CHCl_3$-CH_3OH (8 : 2 и 1 : 1) вымывают **III**, выход 37 *мг* (неочищ.), т. пл. 228—238° (из CH_3OH-эф.), $[\alpha]^{25} D - 12,9 \pm 2°$ (*c* 1,0404; в CH_3OH). 426 *г* обезжиренных семян **I** из Ниассаленда экстрагируют (после ферментации в вышеуказанных условиях) водн. спиртом. Экстракт концентрируют, встряхивают с петр. эфиром и затем 15 мин. с $Pb(OH)_2$ (из 425 *г* $(CH_3COO)_2Pb \cdot 3H_2O$), фильтруют через кизельгур, упаривают в вакууме при 40—45° до 220 *мл* и экстрагируют $CHCl_3$ (остаток (**е**) 1,5 *г*) и смесью $CHCl_3$-CH_3OH (остаток (**ж**) 3,5 *г*). Остаток **е** хроматографируют. Вымыванием смесями $CHCl_3$-CH_3OH выделяют **VII**, выход 4 *мг*, т. пл. 198—212° (из CH_3OH-эф.), а затем **III**, выход 331 *мг*, т. пл. 160—162° и 241—243° (из CH_3OH-эф.), $[\alpha]^{26} D - 14,1 \pm 2°$ (*c* 1,0788; в CH_3OH); тетрабензоат, т. пл. 160—162°, $[\alpha]^{20} D + 15,7 \pm 2°$ (*c* 1,1886; в хлф.). При хроматографировании остатка **ж** $CHCl_3$ и смесями $CHCl_3$-CH_3OH (99 : 1 и 98 : 2) вымывают 69 *мг* аморфного в-ва. Фракцию, вымытую смесью $CHCl_3$-CH_3OH (95 : 5), обрабатывают CH_3OH, фильтруют, из фильтрата выделяют 2 *мг* **V**. Смесями $CHCl_3$-CH_3OH (9 : 1, 8 : 2 и 7 : 1) вымывают 372 *мг* неочищ. **III**. Л. Б.

78235. Гликозиды и агликоны. Сообщение 155. Гликозиды семян ***Strophanthus schuchardtii*** **Pax. Эдельман, Тамм, Рейхштейн** (Glukoside und Aglykone. 155. Mitteilung: Die Glykoside der Samen von *Strophanthus schuchardtii* Pax. Edelmann O., Tamm Ch., Reichstein T), Helv. chim. acta, 1956, **39**, № 1, 16—33 (нем.)

Экстракцией семян *Strophanthus schuchardtii* и *S. gossweileri* после ферментации, как описано ранее (Reichstein T., Helv. chim. acta, 1951, **34**, 1821) извлекают смесь, из которой с помощью хроматографии выделяют сарверозид (**I**), интермедиозид (**II**), инертозид (**III**), лептозид (**IV**), панстрозид (**V**) и в небольшом кол-ве амбозид (**VI**), квиленгозид (**VII**), «кристаллизат № 800» (**VIII**) и два, вероятно, новых гликозида Ed 1 (**IX**) и Ed 2 (**X**). По-видимому, **IX** является изомером **V**, содержащим в качестве агликона лептогенин, а **X** является изомером **III**, содержащим в качестве углеводного компонента *d*-сарментозу. Из 720 *г* семян после измельчения, обезжиривания и ферментации эфиром извлекают 12,84 *г* фракции А, а затем $CHCl_3$ — 30,33 *г* фракции Б. Кристаллизация фракции А из CH_3OH-эфира приводит к 3,02 *г* **I**, т. пл. 118—126°, $[\alpha]^{22} D + 11,7 \pm 2°$ (*c* 1,137; ацетон). Остаток разделяют, хроматографируют, как описано ранее (РЖХим, 1953, 6530); выделяют еще 662 *мг* **I**; **II**, выход 0,288%, т. пл. 194—198° (из CH_3OH-эф.), $[\alpha]^{23} D + 19,2 \pm 2°$ (*c* 1,055; ацетон); **X**, выход 0.01%, т.пл.166—170° и 238—256°(разл., из CH_3OH-эф.), $[\alpha]^{21} D - 41,4 \pm 3°$ (*c* 0,761; CH_3OH-хлф.; 1 : 1); **V**, выход 0,026%; **VIII**, выход 0,012%, т. пл. 260—268° (из CH_3OH-эф.), $[\alpha]^{21} D - 25,5 \pm 3°$ (*c* 0,791; CH_3OH); **IX**, выход 0,018%, т. пл. 188—195° (из CH_3OH-эф.), $[\alpha]^{21} D + 16,6 \pm 2°$ (*c* 1,247; CH_3OH); а также смесь **III**, **IV** и **VI**. Кристаллизация фракции Б из CH_3OH-эфира приводит к 7,07 *г* фракции В с т. пл. 214—222° (испр.) и 23,26 *г* аморфной фракции Г. Фракцию В хроматографируют на Al_2O_3. Смесью C_6H_6-$CHCl_3$ (1 : 4) вымывают **II**, выход 0,33%; $CHCl_3$ вымывает **V**, выход 0,57%, т. пл. 223—232° (из CH_3OH-эф.), $[\alpha]^{22} D + 29,1 \pm 2°$ (*c* 1,137; CH_3OH), и **III**, выход 0,0275%, т. пл. 144—150° (из CH_3OH-эф.), $[\alpha]^{21} D - 50,7 \pm 2°$ (*c* 1,099; CH_3OH). Фракцию Г хроматографируют на кизельгуре. Выделяют 304 *мг* **I**, 4,25 *г* **II**, 55 *мг* **X**, 234 *мг* **III**, 1,34 *г* **IV**, т. пл. 195—197° (из ацетона-эф.), $[\alpha]^{21} D + 42,7 \pm 2°$ (*c* 1,212; CH_3OH); 80 *мг* **VI**; т. пл. 190—194° (из CH_3OH-эф.), $[\alpha]^{18} D + 23,9 \pm 2°$ (*c* 0,963; CH_3OH); 366 *мг* **VII**, т. пл. 138—148° (из CH_3OH-эф.), $[\alpha]^{21} D - 35,2 \pm 2°$ (*c* 1,083; CH_3OH), т. пл. 140—148° (из водн. CH_3OH), и 200—226° (из ацетона-эф.); 1,751 *г* **V** и 168,5 *мг* **VIII**. Приведены кривые УФ-спектров **IX** (предположительная ф-ла $C_{30}H_{34}O_{11}$, содержит CH_3O- и CO-группы) и **X** (содержит CO-группу). Г. С.

78236. Гликозиды и агликоны. Сообщение 156. Гликозиды семян ***Strophanthus congoensis*** **Franch. Шиндлер, Рейхштейн** (Die Glykoside der Samen von *Strophanthus congoensis* Franch. Glykoside und Aglykone. 156. Mitteilung. Schindler O., Reichstein T.), Helv. chim. acta, 1956, **39**, № 1, 34—45 (нем.)

Экстракцией семян *Strophanthus congoensis* Franch. ранее описанным методом (Reichstein T. и др., Helv. chim. acta, 1951, **34**, 1821) получают сарверозид (**I**) (0,39%), интермедиозид (**II**) (0,41%) и панстрозид (**III**) (0,48%). Кроме того, выделяют смесь, из которой после гидролиза в мягких условиях получают смесь 2-дезоксисахаров и смесь генинов. Из последней выделяют сарверогенин (**IV**) и новое в-во OS 379 (**V**) неизвестного строения. Из 130 *г* семян извлекают: эфиром 2,6 *г* фракции А; $CHCl_3$ 2,55 *г* фракции Б и $CHCl_3$-спиртом (2 : 1) 0,45 *г* фракции В. Хроматографированием на Al_2O_3 из фракции А выделяют 402 *мг* **I** (вымывают смесью C_6H_6-$CHCl_3$; 1 : 1), т. пл. 130—137° (из CH_3OH), $[\alpha]^{21} D + 11,3 \pm 2°$ (*c* 1,2939; ацетон), и 455 *мг* аморфной фракции Г (вымывают $CHCl_3$). Омылением фракции Г получают смесь генинов, которую хроматографируют на Al_2O_3. Смесью C_6H_6-$CHCl_3$ (1 : 4) вымывают 14 *мг* **IV**, т. пл. 229—232° (из CH_3OH-эф.), $[\alpha]^{21} D + 49,1 \pm 3°$ (*c* 0,6658; CH_3OH). Смесью $CHCl_3$-CH_3OH (99 : 1) извлекают 5 *мг* **V**, т. пл. 226—232° (из CH_3OH-эф.), $[\alpha]^{23} D + 22,2 \pm 6°$ (*c* 0.2295; CH_3OH). Хроматографированием на Al_2O_3 из фракции Б выделяют 431 *мг* **II** (вымывают смесью C_6H_6-$CHCl_3$; 1 : 4), т. пл. 205—209° (из ацетона-эф.), $[\alpha]^{21} D + 14,8 \pm 2°$ (*c* 1,3587; ацетон), и 617 *мг* **III** (вымывают $CHCl_3$), т. пл. 239—243° (из CH_3OH-ацетона), $[\alpha]^{21} D + 25,1 \pm 2°$ (*c* 0,9729; CH_3OH). Хроматографированием на Al_2O_3 из фракции В получают 8 *мг* **III** (вымывают смесью $CHCl_3$-CH_3OH; 98 : 2). Г. С.

78237. Гликозиды и агликоны. Сообщение 157. Гликозиды семян ***Strophanthus amboensis*** **(Schinz) Engl. et Pax. Сообщение 2. Шиндлер** (Die Glykoside der Samen von *Strophanthus amboensis* (Schinz) Engl. et Pax. 2. Mitteilung. Glykoside und Aglykone. 157. Mitteilung. Schindler O.), Helv. chim. acta, 1956, **39**, № 1, 64—79 (нем.)

Из семян *Strophanthus amboensis* выделены следующие гликозиды: сарверозид (**I**) 0,064%, интермедиозид (**II**) 2,59%, инертозид (**III**) 0,11% лептозид (**IV**) 0,005%, амбозид (**V**) 0,12%, квангозид (**VI**) 0,049%, панстрозид (**VII**) 0,94%, амбострозид (**VIII**) 0,16%, новый гликозид $C_{31}H_{44-46}O_{11}$ (**IX**) 0,01%. Кроме того, в неочищ. **VII** хроматографированием на бумаге обнаружено присутствие неизвестного в-ва J, а из неочищ. **V** после гидролиза в мягких условиях и ацетилирования выделен ацетат нового генина $C_{27}H_{36-38}O_7$ (**X**). Соответствующий **IX** гликозид назван в-вом F (**XI**). При испытании на кошках смертельная доза **VI** составляет $0,3276 \pm 0,0249$ *мг/кг* (внутривенно). 1,2 *кг* сухих обезжиренных семян подвергают экстракции по ранее описанному методу (см. Reichstein T. и др., Helv. chim. acta, 1951, **34**, 1821). С помощью $CHCl_3$ извлекают 104,8 *г* смеси, которую хроматографируют на Al_2O_3. Смесью C_6H_6-$CHCl_3$ вымывают **II**, т. пл. 203—207° (из ацетона-эф.), $[\alpha]^{25} D + 23,6 \pm 2°$ (*c* 1,253; CH_3OH); вымыванием смесью $CHCl_3$-CH_3OH (98 : 2) получают **VII**, т. пл. 236—242°

XUM

(из ацетона-CH_3OH), $[\alpha]^{25}D$ $+24 \pm 2°$ (*c* 1,138; CH_3OH); смесью $CHCl_3$-CH_3OH (94 : 6) вымывают **VIII**, т. пл. 233—242° из ацетона-CH_3OH), $[\alpha]^{25}D$ $+24 \pm 3°$ (*c* 0,881; CH_3OH). Остаток хроматографируют на влажном кизельгуре. C_6H_6 вымывают сначала **I**, т. пл. 127—130° (из ацетона-CH_3OH), $[\alpha]^{25}D$ $+8,6 \pm 2°$ (*c* 1,238; CH_3OH), а затем последовательно **II**, **III**, т. пл. 160—162° (из ацетона-CH_3OH), $[\alpha]^{25}D$ $-39,9 \pm 2°$ (*c* 1,107; CH_3OH), **IV**, т. пл. 164—170° (из эф.-ацетона), $[\alpha]^{25}D$ $+45,3 \pm 1°$ (*c* 2; CH_3OH), и **V**, т. пл. 196—198° (из хлф.), $[\alpha]^{25}D$ $+$ $+29,8 \pm 2°$ (*c* 0,99885; CH_3OH). Смесью C_6H_6-$CHCl_3$ (4 : 1) вымывают технич. **XI**, а также **VI**, т. пл. 222—228° (из CH_3OH-ацетона), $[\alpha]^{25}D$ $-5,2 \pm 2°$ (*c* 0,973; хлф.). Вымыванием $CHCl_3$ выделяют **VII**, содержащий следы в-ва J. Смесью $CHCl_3$-*н*-бутанол (85 : 15) вымывают **VIII**, а затем **IX**, т. пл. 278—282° (из CH_3OH-ацетона), $[\alpha]^{24}D$ $-47 \pm 2°$ (*c* 1,172; CH_3OH). Технич. **V** гидролизуют в CH_3OH в присутствии 0,1 н. H_2SO_4. Выделяют сармутогенин (**XII**), т. пл. 257—261° (из CH_3OH-ацетона), 3,12-диацетат **XII**, т. пл. 252—256° (из CH_3OH-ацетона). Остаток от **XII** ацетилируют и хроматографируют на Al_2O_3. Смесью C_6H_6-$CHCl_3$ (8 : 2) вымывают **X**, т. пл. 205—207° (из ацетона-эф.), $[\alpha]^{25}D$ $+5,1 \pm 2°$ (*c* 1,15; ацетон). Гидролиз **VI** приводит к *d*-дигинозе, т. пл. 85—90° (из абс. эф.), $[\alpha]^{24}D$ $+88,2 \pm 2°$ (через 5 мин.), $+63,4 \pm 2°$ (через 12 час.) (*c* 1,0858; вода), и сарментогенину (**XIII**), т. пл. 283—288° (из CH_3OH-эф.), $[\alpha]^{25}D$ $+19,4 \pm 2°$ (*c* 1,0029; CH_3OH). Ацетат **XIII**, т. пл. 150—165° (из CH_3OH-эф.), $[\alpha]^{27}D$ $+5,8 \pm 2°$ (*c* 0,991; хлф.). При окислении **XIII** с помощью CrO_3 в лед. CH_3COOH получают кетон с т. пл. 232—237° (из ацетона-эф.), $[\alpha]^{24}D$ $+16,5 \pm 2°$ (*c* 0,953; диоксан). Приведены кривые УФ-спектров **VI**, **IX**, **X** и **XIII**. Г. С.

78238. Гликозиды и агликоны. Сообщение 158. Гликозиды семян *Strophanthus sarmentosus* **var.** *major* **Dewèvre. Эйв, Мор, Шиндлер, Рейхштейн** (Die Glykoside der Samen von *Strophanthus sarmentosus* var. *major* Dewèvre. Glykoside und Aglykone. 158. Mitteilung. Euw J., v., Mohr K., Schindler O., Reichstein T.), Helv. chim. acta, 1956, **39**, № 1, 326—330 (нем.)

Экстракцией семян *Strophanthus sarmentosus* var. *major* Dewèvre по ранее описанному методу (Reichstein T., Helv. chim. acta, 1951, **34**, 1921) получают смесь гликозидов, из которой выделяют сарверозид (**I**) и панстрозид (**II**). Из несозревших семян удается выделить известное в-во № 752 (**III**) (Reichstein T. и др. Helv. chim. acta, 1950, **33**, 465). 400 *г* зрелых семян экстрагируют эфиром и $CHCl_3$, получают соответственно 2,64 *г* фракции А и 1,61 *г* фракции Б. Из фракции А кристаллизацией выделяют 831 *мг* **I**, т. пл. 125—146° (из CH_3OH-ацетона), из фракции Б получают 387 *мг* **II**, т. пл. 226—232 (из CH_3OH-эф.; 1 : 4). Аналогично из эфирного экстракта 490 *г* незрелых семян выделяют 1,45 *г* **III**, т. пл. 290—310° (разл., из CH_3OH). Маточный р-р хроматографируют на Al_2O_3. С помощью $CHCl_3$ вымывают 164 *мг* **I**. Из $CHCl_3$-экстракта незрелых семян после хроматографирования на Al_2O_3 выделяют 123 *мг* **II**, $[\alpha]^{17}D$ $+26,1 \pm 2°$ (*c* 1,075; CH_3OH). Г. С.

78239. Гликозиды и агликоны. Сообщение 159. К строению сарверогенина. Шиндлер (Zur Konstitution von Sarverogenin. Glykoside und Aglykone. 159. Mitteilung. Schindler O.), Helv. chim. acta, 1956, **39**, № 2, 375—394 (нем.)

Авторы в основном подтверждают ф-лу сарверогенина (**I**), предложенную Тейлором (РЖХим, 1953, 416), но считают, что окисный мостик, возможно, находится в положении 9,15. 3β,11α-диацетат **I** (**II**) устойчив по отношению к CrO_3, следовательно, третья ОН-группа в **I** является третичной. Дегидратация **II** $SOCl_2$ в пиридине приводит (с сохранением окисного мостика) к диацетату моноангидросарверогенина (**III**). Озонированием **II** получают кетол (**IV**), который при окислении HJO_4 дает к-ту (**V**). Дегидратацией метилового эфира **V** (**VI**) приготовляют метиловый эфир диацетата ангидросарверогенинэтиокислоты (?) (**VII**). Последний при гидрировании переходит в метиловый эфир 3,11-диацетата 3β,11α,15α-окси-12-кето-$\Delta^{8(14)}$-этиеновой к-ты (**VIII**). Окислением **VIII** CrO_3 синтезируют метиловый эфир диацетата 3β,11α-диокси-12,15-дикето-$\Delta^{8(14)}$-этиеновой к-ты (?) (**IX**). При обработке **VIII** CH_3SO_2Cl получают смесь $\Delta^{8(14),15}$-диена (**X**) и неизвестного в-ва OS 389, $C_{25}H_{32-34}O_8$ (**XI**). При действии HCl (газа) на **VI** образуется метиловый эфир 3,11-диацетата 3β,11α,15α-окси-6-(или 7)-хлор-12-кето-$\Delta^{8(14)}$-этиеновой к-ты (**XII**), который при окислении дает соответствующий 12,15-дикетон (**XIII**). Обработкой Zn в спирте **XIII** переводят в **IX**. При окислении **IV** CrO_3 образуется лактон (**XIV**), что подтверждает наличие третьей ОН-группы в **I** у $C_{(14)}$. При попытке дегидратировать **V** получена к-та (**XV**), отличающаяся от **V** конфигурацией при $C_{(17)}$. Поэтому для получения непредельных продуктов был разработан другой путь, начальная стадия которого проверена предварительно на модельном примере: 3-ацетокси-Δ^5-этиеновая к-та (**XVI**) при действии $(C_6H_5)_2CN_2$ в изопропиловом эфире (в диэтиловом эфире р-ция не идет) дает бензгидриловый эфир (**XVII**). Аналогично **V** переводят в эфир (**XVIII**). Последний легко дегидратируется

I R=R′=H, R″=—C=CHCOOCH₂ (кольцо); **III** R=—C=CHCOOCH₂ (кольцо); **IV** R= =R′=$COCH_3$, R″=$COCH_2OH$; **V** R=R′=$COCH_3$, R″=COOH; **VI** R=R′=$COCH_3$, R″=$COOCH_3$; **VII** R=$COOCH_3$; **VIII** R=OH, R′=CH_3; **IX** R=O, R′=CH_3; **XV** R=R′=$COCH_3$, R″=COOH; **XVIII** R=R′=$COCH_3$, R″=$COOCH(C_6H_5)_2$; **XIX** R=$COOCH(C_6H_5)_2$; **XX** R=OH, R′=H; **XXI** R=O, R′=H

$SOCl_2$ в пиридине в непредельный эфир (**XIX**). Гидрирование **XIX** с последующим гидролизом приводит к оксикислоте (**XX**), которая при действии CH_2N_2 дает **VIII**, а при окислении CrO_3 превращается в кетокислоту (**XXI**). Метилированием **XXI** получают **IX**. 0,3 *г* **II** обрабатывают (2 часа, 15°; 16 час., 0° и 1 час 20°) $SOCl_2$ (0,3 *мл*) пиридина (3 *мл*). Получают 315 *мг* **III**, т. пл. 245—255° (из ацетона-эф.), $[\alpha]^{25}D$ $-25,8 \pm 2°$ (*c* 1,164). Аналогично из 50 *мг* 3-ацетоксидигитоксигенина синтезируют 36 *мг* β-ангидро-3-ацетоксидигитоксигенина, т. пл. 186—188° (из ацетона-эф.), а из 0,2 *г* **VI** приготовляют 191 *мг* **VII**, очищ. хроматографированием на Al_2O_3, т. пл. 171—172° (из ацетона-эф.), $[\alpha]^{21}D$ $+20,74° \pm 1°$ (*c* 2,2474). 50 *мг* **VII** гидрируют над Pd/C в спирте и продукт р-ции хроматографируют на Al_2O_3. Смесью C_6H_6-эфир вымывают 23 *г* **VIII**, т. пл. 169—170,5° (из ацетона-пентана), $[\alpha]^{21}D$ $-9,5 \pm 3°$ (*c* 0,8017). **VII** и **VIII** не дают оксима. Окисление 40 *мг* **VIII** CrO_3 в лед. CH_3COOH (2 часа, 20°) приводит к продукту, который хроматографируют на Al_2O_3. Смесью C_6H_6-эфир вымывают 21 *мг* **IX**, т. пл. 168—169,5° (из эф.-пентана), $[\alpha]^{20}D$ $-76,7 \pm 2°$ (*c* 1,2344). 169 *мг* **VIII** обрабатывают CH_3SO_2Cl в пиридине (0°, 22 часа), а продукт р-ции хроматографируют на силикагеле. Смесью C_6H_6-эфир (95 : 5) вымывают 13 *мг* **X**, т. пл. 158—161° (из эф.-пентана), $[\alpha]^{23}D$ $+18,6 \pm 2°$ (*c* 1,4732), а вымыванием смесью C_6H_6-эфир (1 : 1) выделяют 14,5 *мг* **XI**, т. пл. 171—174° (из эф.-пентана), $[\alpha]^{25}D$ $+25,2 \pm 3°$

XUM

(c 0,76584). Через р-р 50 *мг* **VII** в $CHCl_3$ пропускают при 0° сухой HCl. Выделяют 37 *мг* **XII**, т. пл. 186—190° (разл., из эф.-пентана), $[\alpha]^{20} D$ —38,4 ± 2° (c 1,1393). Окислением 50 *мг* **XII** CrO_3 в лед. CH_3COOH (20°, 2 часа) синтезируют 39 *мг* **XIII**, т. пл. 201—206° (из ацетона-эф.-пентана), $[\alpha]^{21} D$ —135,6 ± 3° (c 0,8361). 74 *мг* **XIII** обрабатывают Zn в спирте (20°, 24 часа) и продукт р-ции хроматографируют на силикагеле. Смесью C_6H_6-эфир (3 : 1) вымывают 40 *мг* **IX**. 70 *мг* **IV** окисляют CrO_3 в лед. CH_3COOH. После обычной обработки выделяют 25 *мг* **XIV**, т. пл. 300—304° (разл., из ацетона-эф.), $[\alpha]^{23} D$ — 26,7° ± 4° (c 0,5884). Взаимодействием 0,1 *г* **V** с $SOCl_2$ в пиридине (0°, 16 час.) и последующим метилированием CH_2N_2 синтезируют 22 *мг* метилового эфира **XV**, т. пл. 122—128° (из эф.-пентана), $[\alpha]^{25} D$ —26,58° ± 1,5° (c 1,6782). Р-р 0,5 *г* **XVI** в 10 *мл* диоксана кипятят 24 часа с р-ром 508 *мг* $(C_6H_5)_2CN_2$ в 13 *мл* изопропилового эфира. После хроматографирования на Al_2O_3 (вымывают смесью петр. эф.-C_6H_6; 3 : 1 и 1 : 1) получают 636 *мг* **XVII**, т. пл. 150—152° (из эф.-пентана), $[\alpha]^{25} D$ —37,03 ± 1° (c 1,9528). Аналогично из 1 *г* **V** после хроматографирования на Al_2O_3 (вымывают C_6H_6), получают 352 *мг* препарата OS 401, т. пл. 172—175° (из ацетона-эф.-пентана), $[\alpha]^{22} D$ +3,86 ± 1,5° (c 1,8388). Дальнейшим вымыванием смесью C_6H_6-эфир выделяют 657 *мг* **XVIII**, т. пл. 227—228,5° (из ацетона-эф.-пентана), $[\alpha]^{24} D$ +7,4° ± 2° (c 1,0363). Дегидратация 90 *мг* **XVIII** $SOCl_2$ в пиридине (0°, 16 час.) приводит к 82 *мг* **XIX**, т. пл. 206—209° (из эф.-пентана), $[\alpha]^{21} D$ +2,7 ± 2° (c 1,3107). Гидрированием 150 *мг* **XIX** над Pd/C в спирте получают смесь, из которой выделяют 68 *мг* аморфной **XX**. Кроме того выделяют нейтр. препарат OS 406, $C_{37}H_{42}O_9$, выход 13 *мг*, т. пл. 218—222° (из эф.-пентана), $[\alpha]^{26} D$ —23,6 ± 2° (c 1,078). Окисление 193 *мг* **XX** CrO_3 в лед. CH_3COOH приводит к смеси, из которой выделяют 136 *мг* кристаллов с т. пл. 175—196°. Эту фракцию растворяют в ацетоне-эфире и встряхивают с кизельгуром. После декантации к р-ру прибавляют пентан. Выпадает **XXI**, т. пл. 218—221° (из ацетона-эф.-пентана), $[\alpha]^{23} D$ —29,2 ± 2° (c 1,0201). Метилирование **XXI** CH_2N_2 приводит к **IX**. Получен также оксим 3β-ацетоксихолестанона-7, т. пл. 203—205° (испр., из хлф.-эф.-CH_3OH). Приведены кривые УФ-спектров **III**, **VI**, **VIII**, **IX**, **X**, **XI**, **XII**, **XIII**, **XIV** и **XXI**. $[\alpha] D$ определены в $CHCl_3$. Г. С.

78240. Гликозиды и агликоны. Сообщение 160. Идентификация вещества № 752 с эхиноцистовой кислотой. Б а р т о н, М о р, Р е й х ш т е й н, Ш и н д л е р (Identifizierung von Substanz Nr. 752 mit Echinocystsäure. Glykoside und Aglykone. 160. Mitteilung. B a r t o n D. H. R., M o h r K., R e i c h s t e i n T., S c h i n d l e r O.), Helv. chim. acta, 1956, **39**, № 2, 413—417 (нем.)

Показано, что выделенное ранее из некоторых видов строфанта в-во 752 (**I**) (Reichstein T., Helv. chim. acta, 1950, **33**, 465, 2153) идентично с эхиноцистовой к-той. Оба продукта имеют одинаковый ИК-спектр и дают одни и те же производные. После сублимации

I R=R″= <OH, H, R′=H₂, R‴=COOH; III R=OCOCH₃, R′=R″=O, R‴=H

(240°/0,01 *мм*) **I** имеет т. пл. 320—322° (разл., из CH_3OH), $[\alpha]^{16} D$ +39,6 ± 3° (c 0,933; CH_3OH). Метиловый эфир **I** (**II**), т. пл. 220—223° (из CH_3OH), $[\alpha]^{21} D$ +39,4 ± 4° (c 0,571; сп.). Диацетат **II**, т. пл. 206—209° (из пентана), $[\alpha]^{21} D$ —12,4 ± 2° (c 1,21; хлф.). При обработке (36°, 16 час.) **I** $(CH_3CO)_2O$ в абс. пиридине образуется смешанный ангидрид **I** с CH_3COOH, т. пл. 257—267° (разл., из эф.-петр. эф.), $[\alpha]^{17} D$ —2,2 ± 2° (c 0,91; ацетон). При окислении 30 *мг* последнего CrO_3 в лед. CH_3COOH получают дикетон (**III**), выход 12 *мг*, т. пл. 267—275° (из CH_3OH) $[\alpha]^{20} D$ +69 ± 2° (c 1,225; ацетон). Г. С.

78241. Алканоламины. I. Синтез хлоргидрата N-метил-3,4-диоксиэфедрина и его производных. И в а о, С а м э д з и м а. II. Синтез N-метилэфедрона и его производных. Применение реакции Фойгта. И в а о, К о в а к и, К а к э м и (アルカノールアミン類の研究. 第1報. N-Methyl-3,4-dihydroxyephedrine 鹽酸鹽 及び誘導體の合成. 岩尾順一, 鮫 島政義. 第2報. N-Methylephedrone 及び類似化合物の合成 (Voigt) 反應 の應用). 岩尾順一, 幸脇主税, 掛見英夫), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac Soc. Japan, 1954, **74**, № 5, 548—550; 551—554 (япон.; рез. англ.)

Сообщение I. Из пиперонилпропиофенона получены 3 алканоламина: 3,4-диокси-3,4-диметокси- и 3,4-метилендиокси-N-метилэфедрины. Из последнего с безводн. $AlCl_3$ (20—30°) в $C_6H_5NO_2$ получают 3,4-диоксипропиофенон с хорошим выходом. 100 *г* 3,4-$CH_2O_2C_6H_3COC_2H_5$ в 33 *мл* $C_6H_5NO_2$ добавляют по каплям к 167 *г* $AlCl_3$ в 500 *г* $C_6H_5NO_2$ (20—25°), размешивают 3 часа, выливают в ледяную воду с HCl, $C_6H_5NO_2$ отгоняют с водяным паром. Остаток экстрагируют эфиром и получают 3,4-$(HO)_2C_6H_3COC_2H_5$ (**I**), выход 84,2%, т. пл. 146° (из воды). 10 *г* **I** в 7,5 *мл* 35%-ного KOH встряхивают с 4,6 *мл* $(CH_3)_2SO_4$ и 30%-ным KOH попеременно (расход KOH 30 *мл* и $(CH_3)_2SO_4$ 13,8 *мл*), экстрагируют эфиром. Выход 3,4-$(CH_3O)_2C_6H_3COC_2H_5$ (**II**) 84%, т. кип. 154—156°/2 *мм*. К 9,2 *г* **II** в 50 *мл* $CHCl_3$ (20—30°) добавляют по каплям 8 *г* Br_2 в 15 *мл* $CHCl_3$, размешивают 30 мин., промывают водой и р-ром $Na_2CO_3 \cdot CHCl_3$ удаляют и выделяют неочищ. 3,4-$(CH_3O_2)C_6H_3COCHBrCH_3$ (**III**), т. пл. 82,5°. **III** в 50 *мл* C_6H_6 добавляют к 27 *г* $(CH_3)_2NH$ в C_6H_6 (5°, 3 часа). Через 12 час. фильтруют, фильтрат перегоняют. Получают 3,4-$(CH_3O)_2C_6H_3COCH[N(CH_3)_2]CH_3$ (**IV**), выход 59%, т. кип. 157—160°/2 *мм*; **IV** · HCl · $2H_2O$, т. пл. 137—140° (разл.). 5 *г* **I** в 35 *мл* лед. CH_3COOH кипятят 20 мин. с 4,8 *г* Br_2 в 5 *мл* CH_3COOH; упаривают в вакууме и экстрагируют эфиром. Эфир удаляют, остаток экстрагируют C_6H_6. Выход 3,4-$(HO)_2C_6H_3COCHBrCH_3$ (**V**) 73,4%, т. пл. 151—152° (из разб. сп.). К 5 *г* **I** в 11 *г* C_5H_5N прибавляют по каплям 7,2 *г* $(CH_3CO)_2O$ (15°). Через 12 час. нейтрализуют 10%-ной HCl, экстрагируют эфиром, промывают р-ром $NaHCO_3$, водой и перегоняют, получают 3,4-$(CH_3COO)_2C_6H_3COC_2H_5$ (**VI**), выход 69%, т. кип. 177—178°/4 *мм*. 6 *г* **VI** в 45 *мл* $CHCl_3$ с 4 *г* Br_2 в 11 *мл* $CHCl_3$ (50°) дают 3,4-$(CH_3COO)_2C_6H_3COCHBrCH_3$ (**VII**), выход 83,6%, т. пл. 83—85° (из петр. эф.). 7 *г* **IV** · HCl · $2H_2O$ и 70 *мл* конц. HCl нагревают в запаянной трубке (ЗТ) (160—170°, 3 часа). Фильтрат упаривают в вакууме. Через несколько дней выделяется 3,4-$(HO)_2C_6H_3COCH[N(CH_3)_2]CH_3 \cdot HCl \cdot H_2O$ (**VIII**), выход 86,4%, т. пл. 108—110° (из сп.-эф.), или 4,7 *г* **V** в 50 *мл* диоксана и 3,8 *г* $(CH_3)_2NH$ в C_6H_6 размешивают несколько часов. После удаления р-рителя экстрагируют 10%-ной HCl, упаривают и для затравки добавляют кристаллы **VIII**; получают **VIII**, выход 31,6%, т. пл. 108—110°; или 4 *г* **VII** в 20 *мл* $CHCl_3$ и 2,5 *г* $(CH_3)_2NH$ в 30 *мл* C_6H_6 через 12 час. фильтруют, фильтрат упаривают в вакууме, остаток нагревают с 10%-ной HCl (100°, 30 мин.). Р-р упаривают в вакууме и получают 1,3 *г* **VIII**. 5 *г* **VIII** в 60 *мл* спирта гидрируют над 0,2 *г* PtO_2. Фильтрат упаривают, через несколько дней выделяется хлоргидрат 3,4-$(HO)_2C_6H_3CH(OH)CH[N(CH_3]_2CH_3$ (**IX**), выход 82,3%, т. пл. 157—158° (из сп.-эф.). 1 *г* **IV** · HCl · $2H_2O$ в 15 *мл* абс. спирта над 0,1 *г* PtO_2 гидрируют за 2,5 часа в хлоргидрат 3,4-$(CH_3O)_2C_6H_3CH(OH)CH[N(CH_3)_2]CH_3$ (**X**), выход 80%, т. пл. 211—213° (из сп.). 10,2 *г* 3,4-$CH_2O_2C_6H_3COCHBrCH_3$ смешивают с 42,5 *г* 33%-ного $(CH_3)_2NH$ в CH_3OH. Через несколько часов удаляют CH_3OH, подщелачивают,

XUM

экстрагируют эфиром и отгоняют масло, т. кип. 164—168°/10 *мм*. После обработки его в эфире HCl (газом) получают 3,4-$CH_2O_2C_6H_3COCH[N(CH_3)_2]CH_3 \cdot HCl$ (**XI**), выход 71,8%, т. пл. 253—254° (разл.; из CH_3OH). 1,2 *г* **XI** гидрируют над 0,1 *г* PtO_2 (3 часа) в 3,4-$CH_2O_2C_6H_3CH(OH)$-$CH[N(CH_3)_2]CH_3 \cdot HCl$, выход 84%, т. пл. 217—218,5° (из сп.).

Сообщение II. Нагреванием фенилацетилкарбинола и метилбензоилкарбинола или их ацетатов с вторичными аминами, напр., диметиламином, диэтиламином, бензилметиламином, пиперидином или N-метилпиперазином в ЗТ (150—180°), получены *α-втор*-аминопропиофеноны с выходом 10—44%. Эти синтезы являются практич. применением р-ции Фойгта. 16,6 *г* $C_6H_5CHBrCOCH_3$, 15 *г* CH_3COONa и 50 *мл* лед. CH_3COOH кипятят 3 часа; CH_3COOH отгоняют в вакууме, остаток извлекают водой, экстрагируют эфиром и перегоняют. Выход $C_6H_5CH(OCOCH_3)$ (**XII**) 55%, т. кип. 132—134°/10 *мм*. Из 10 *г* **XII** в 35 *мл* 70%-ного CH_3OH и 10 *г* K_2CO_3 (12 час.; после удаления CH_3OH экстрагируют эф.) получают $C_6H_5CH(OH)COCH_3$ (**XIII**), выход 60%, т. кип. 98—102°/5 *мм*; оксим, т. пл. 115—117°; семикарбазон, т. пл. 195°. 50 *г* $C_6H_5COCHBrCH_3$, 40 *г* CH_3COONa и 200 *мл* CH_3COOH кипятят 6 час., упаривают в вакууме, добавляют воду, экстрагируют эфиром. Выход C_6H_5COCH-$(OCOCH_3)CH_3$ (**XIV**) 65%, т. кип. 128—130°/9 *мм*. 57,5 *г* **XIV** в 200 *мл* 70%-ного CH_3OH и 57,5 *г* K_2CO_3 превращают в $C_6H_5COCH(OH)CH_3$ (**XV**), выход 78%, т. кип. 125—126°/14 *мм*. 5 *г* **XIII** и 20 *г* 30%-ного $(CH_3)_2NH$ в CH_3OH нагревают в ЗТ (170—180°, 3 часа); избыток $(CH_3)_2NH$ и CH_3OH удаляют, добавляют HCl, экстрагируют эфиром. Кислый слой подщелачивают K_2CO_3 и экстрагируют эфиром. Получают хлоргидрат $C_6H_5COCH[N(CH_3)_2]CH_3)$ (**XVI**), выход 18,3%, т. пл. 202—204°. Аналогично **XV** с $(CH_3)_2NH$ превращают в **XVI**, выход 10,6% а из **XIV** выход **XVI** 31,2%. **XIII** с $(C_2H_5)_2NH$ дает 21,3% $C_6H_5COCH[N(C_2H_5)_2]$-$CH_3 \cdot HCl$, т. пл. 175—178°, а **XIV** дает следы. **XIII**, **XII** и **XV** с пиперидином превращают в $C_6H_5COCHRCH_3 \cdot HCl$ (R = N-пиперидил) с выходами: 45,6, 27,2 и 29,5%, т. пл. 213—216°. Из 4-метилпиперазина (**XVIIa**) и **XIII**, **XV** и **XIV** синтезируют $C_6H_5COCHRCH_3 \cdot 2HCl$ (**XVII**) (R = 4-метил-1-пиперазинил), выходы: 23,0, 33,0 и 44,0%, т. пл. 235—239°. 2 *г* **XII**, 5 *г* $C_6H_5CH_2NHCH_3$ и 5 *г* CH_3OH нагревают в запаянной трубке (170—180°, 3 часа), далее аналогично **XVI** и получают 2,3 *г* $C_6H_5COCH(NCH_3CH_2C_6H_5)CH_3 \cdot$ $\cdot HCl$ (масло), который гидрируют над Pd/C в хлоргидрат *dl*-эфедрина, выход 43%, т. пл. 185—186°. 1 *г* **XV** и 2 *г* **XVIIa** кипятят 1 час (170—180°) (далее как для **XVI**), выход **XVII** 29,5%, т. пл. 235—237°. 5 *г* $C_6H_5COCHBrCH_3$, 2,8 *г* **XVIIa**, 25 *мл* C_6H_6 и 1,6 *г* K_2CO_3 12 час. экстрагируют 10%-ной HCl, поглощают эфиром и отгоняют. Получают свободное основание **XVII**, т. кип. 130—140°/10 *мм* (**XVII**, т. пл. 235—239°). 27 *г* 3,4-$CH_2O_2C_6H_3COCHBrCH_3$, 120 *мл* CH_3COOH и 18 *г* CH_3COONa кипятят 5—6 час., фильтруют, упаривают в вакууме, поглощают водой, экстрагируют эфиром и перегоняют 3,4-$CH_2O_2C_6H_3COCH(OCOCH_3)CH_3$ (**XVIII**), выход 64%, т. кип. 165—170°/5 *мм*. 2 *г* **XVIII**, 1,6 *г* $(CH_3)_2NH$ и 10 *мл* CH_3OH нагревают в ЗТ (170°, 3 часа); $(CH_3)_2NH$ и CH_3OH удаляют, экстрагируют эфиром, обрабатывают HCl (газом) и получают 0,9 *г* **XI**, т. пл. 253—254° (разл.; из CH_3OH). 2 *г* **XVIII** и 4,1 *г* $C_6H_5CH_2NHCH_3$ в ЗТ (170°, 3 часа, избыточный амин удаляют в вакууме, экстрагируют эфиром, пропускают HCl (газ)), превращают в 3,4-$CH_2O_2C_6H_3COCH[NCH_3(CH_2C_6H_5)]CH_3$, масло, гидрируют над Pd/C в хлоргидрат 3,4-$CH_2O_2C_6H_3CH(OH)$-$CH(NHCH_3)CH_3$ (**XIX**), выход 26,5%, т. пл. 207—209 (из CH_3OH и эф.); пикрат, т.пл. 173°. 5 *г* 3,4-$CH_2O_2C_6H_3$-$COCHBrCH_3$ в 30 *мл* C_6H_6 добавляют по каплям к 3 *г* CH_3NH_2 в 5 *мл* C_6H_6 (5°). Через 12 час. бензольный слой промывают водой, отгоняют C_6H_6. Остаток в эфире насыщают HCl и получают 3,4-$CH_2O_2C_6H_3COCH(NHCH_3)CH_3 \cdot$ $\cdot HCl$ (**XX**), выход 46,5%, т. пл. 225—227° (разл.). **1 *г* XX в спирте гидрируют над 0,05 *г* PtO_2 в XIX, выход 70%,** т. пл. 207—209°. 3,4-$(CH_3COO)_2C_6H_3COCHBrCH_3$ (23 *г*), 100 *мл* CH_3COOH и 12 *г* CH_3COONa кипятят 8 час.; CH_3COOH удаляют, остаток поглощают водой, экстрагируют эфиром. Получают 3,4-$(CH_3COO)_2C_6H_3COCH$-$(OCOCH_3)CH_3$ (**XXI**), выход 30%, т. кип. 200—210°/5 *мм*. 2 *г* **XXI**, 1,2 *г* $(CH_3)_2NH$ и 10 *мл* CH_3OH нагревают в ЗТ (150—160°, 3 часа), упаривают в вакууме, экстрагируют 10%-ной HCl и упаривают досуха. Получают 0,5 *г* сиропа с таким же R_f как у **VIII**. Из 2 *г* $C_6H_5COCH_2OCOCH_3$, 2 *г* $(CH_3)_2NH$ и 5 *мл* CH_3OH (ЗТ, 150—170°, 3 часа) после удаления CH_3OH и обработки в эфире HBr (газом), получают $C_6H_5COCH_2N(CH_3)_2 \cdot HBr$, выход 55%, т. пл. 185—188° (из CH_3OH-сп.).

Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 12, 8174. K. Kitsuta.

78242. Синтез цефарантина. VIII. К о н д о, К а т а о к а, Б а б а (Cepharanthine の合成研究 . 第8報 . 近藤平三郎, 片岡英世, 馬場義雄), 卯研究所年報, Ицуу кэнкюсё Нэмпо, Annual Rept ITSUU Lab., 1955, № 5, 5—7 (япон.); 55—58 (англ.)

Изучалась циклизация диамида (**I**) по Бишлеру — Напиральскому. Применение в качестве циклизующих агентов $POCl_3$ и $SOCl_2$ дало отрицательные результаты. Из **I** действием PCl_5 получено 2 продукта (**II** и **III**), неустановленного строения. Обсуждаются возможные структуры **II** и **III**: а) моно- и бисдигидроизохинолиновые производные, б) соответствующие кетодигидроизохинолиновые производные. **II** и **III** с CH_3J не дают ожидаемых йодметилатов. 1 *г* PCl_5 прибавляют к р-ру 0,7 *г* **I** (т. пл. 197—200°) в 14 *мл* сухого $CHCl_3$, через 4 дня (~20°) смесь обрабатывают водой, слой $CHCl_3$ отделяют, остаток подщелачивают 5%-ным KOH и экстрагируют $CHCl_3$, р-ритель удаляют, масло (0,3 *г*) хроматографируют, выход **II** 0,05 *г*, т. пл. 286—289° (разл.), выход **III** 0,1 *г*, т. пл. 250—253° (разл.). 0,03 *г* **II** и 1 *г* CH_3J в 2 *мл* CH_3OH (3 часа, 50—60°) дают кристаллы, т. пл. 215—220° (разл.). 0,1 *г* **III** с 1 *г* CH_3J в 1 *г* CH_3OH (2 часа, 80°) дают в-во, т. пл. 273—275° (разл.; из CH_3OH). Сообщение VII см. РЖХим, 1956, 75061.

Е. Ц.

78243. О производных бербина. Сообщение XI. Производные бербина с кислородом в боковой цепи при C_9. А в е, Х е р т е л ь (Berbinderivate mitsauerstoffihaltiger Seitenkette am C_9 (XI. Mitteilung über Derivate des Berbins). A w e W a l t h e r, H e r t e l O t t o), Arch. Pharmazie, 1955, **288/60**, № 11-12, 516—520 (нем.)

Из соли берберина (**I**) и ацетона в сильнощел. среде образуется, как известно, 9-(2′-оксопропил)-дезоксиберберин (**II**). При гидрировании **II** над скелетным Ni получают 16, 17-дигидродезоксиберберин (**III**). Взаимодействием **II** с $LiAlH_4$ синтезируют 9-(2′-оксипропил)-дезоксиберберин (**IV**), при восстановлении (Zn, CH_3COOH) которого получают смесь устойчивых стереоизомерных 9-(2-оксипропил)-16,17-дигидродезоксиберберинов; выделен и охарактеризован один из изомеров (**V**). При действии на **V** дегидрирующих агентов (J_2, $(CH_3COO)_2Hg$, Pd) получают четвертичное производное берберина, которое при восстановлении переходит частично в исходный бербин и образует ненасыщ. соединение. 1 *г* **II**, 300 *мл* абс. спирта и 2,5 *г* скелетного Ni, активированного H_2PtCl_6 или $PdCl_2$, встряхивают в токе H_2, получают **III**, выход 0,8 *г*, т. пл. 171°. 5 *г* **II** восстанавливают 0,16 *г* $LiAlH_4$ в эфир. р-ре, выход **IV** 4,5 *г*, т. пл. 138°. 4 *г* **IV**, 100 *мл* 30%-ной CH_3COOH, 10 *мл* HCOOH и 10 *г* Zn кипятят до обесцвечивания, получают **V**, выход 90%, т. пл. 204° (из эф.), обнаружены также следы в-ва с т. пл. 198°. 1 *г* **V**, 33 *мл* CH_3COCl и 33 *мл* $(CH_3CO)_2O$ нагревают 1 час, получают уксуснокислый эфир **V**, выход 0,7 *г*,

XUM

т. пл. 131°. К 600 *мг* **V** в 10 *мл* абс. C_5H_5N прибавляют при охлаждении 1,5 *г* *n*-$NO_2C_6H_4COCl$, через 6 час. получают эфир, выход 400 *мг*, т. пл. 166° (из сп.-эф.). Сообщение X см. РЖХим, 1955, 55225. Ю. М.

78244. Алкалоиды *Magnoliaceae*. 10. Синтез *dl*-магнокурарина из *dl*-коклаурина. Томита, Ямагути (モクレン科植物アルカロイ ドの研究. 第 10 報. *dl*-Coclaurine *dl*-magnocurarine の合成. 富田眞雄, 山口秀夫), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1953, **73**, № 5, 495—497 (япон.)

0,2 *г* *dl*-N-метилкоклаурина (**I**) в 2 *мл* CH_3OH нагревали 2 часа с 0,5 *мл* CH_3J; избыток CH_3OH и CH_3J удаляли. Получено 200 *мг* **I**·$CH_3J\cdot H_2O$ (**II**), т. пл. 148° (из CH_3OH-ацетона). К р-ру **II** в 50%-ном CH_3OH добавляли насыщ. р-р пикриновой к-ты; получен пикрат *dl*-магнокурарина $C_{19}H_{24}O_2N\cdot C_6H_2O_7N_3\cdot H_2O$, т. пл. 174° (из водн. ацетона, затем из ацетона).

Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 6, 3375. K. Kitsuta

78245. Аконитовые алкалоиды. Сообщение V. К структуре оксонитина. Шнейдер (*Aconitum*-Alkaloide. V. Mitteilung. Zur Struktur des Oxonitins. Schneider Woldemar), Chem. Ber., 1956, **89**, № 3, 762—767 (нем.)

Работы по выяснению структуры дельфинина (**I**) распространены на аконитин (**II**). ИК-спектр **II** (приведена кривая) подтверждает структурную аналогию с **I**. На основании образования оксонитина (**III**) как при окислении **II**, так и из мезаконитина, автор приходит к выводу, что наряду с образованием лактама происходит отщепление алкильной группы от азота. При окислении **II** наряду с **III** (выход не более 16%) образуется, как известно, оксоаконитин (**IV**). По данным ИК спектров **III** и **IV** (приведены кривые) являются 6-членными лактамами. **III** ацетилируется CH_3COCl (8 дней при 38—40° в запаянной трубке) в тетраацетилоксонитин (**V**) т. пл. 177° (из CH_3OH), что наряду с ИК-спектром **V** (N-ацетил 5,67μ и O-ацетил 5.76μ) указывает на отсутствие алкильной группы у азота **III**. При омылении **III** получен оксонин (**VI**) с т. пл. 172°, выход 52%. Восстановление **III** и **VI** $LiAlH_4$ приводит к нораконину (**VII**), а **II** к аконину (**VIII**). Алкилирование **VII** C_2H_5J приводит к **VIII**. Подтверждены ф-лы для **III** $C_{32}H_{41}O_{12}N$ и для **VI** $C_{23}H_{35}O_{10}N$. Приведенные реакции подтверждают наличие группы $N-C_2H_5$ в **II**. Сообщение IV см. РЖХим, 1956, 61652. Л. Ш.

78246. Синтезы в ряду каротиноидов. XXXII. Полный синтез 3,4,3′,4′-бисдегидро-β-каротина. Инхоффен, Распе (Synthesen in der Carotinoid-Reihe. XXXII. Totalsynthese des 3,4,-3′,4′-Bisdehydro-β-carotins. Inhaffen Hans Herloff, von, Raspé Gerhard), Liebigs Ann. Chem., 1955, **594**, № 2, 165—176 (нем.)

Осуществлен полный синтез *транс*-3,4,3′,4′-бисдегидро-β-каротина (**I**). Действием α-метилакролеина (**II**) на гриньяров реагент из ацетиленового спирта (**III**) получен β-C_{19}-диол (**IV**), последний при нагревании с разб. H_2SO_4 изомеризуется и дегидратируется до ретро-бисдегидро-C_{19}-спирта (**V**). Окисление V посредством MnO_2 приводит к ретро-*бис*-дегидро-C_{19}-альдегиду (**VI**), частичное гидрирование которого дает 10,11-*цис*-ретро-дегидро-C_{19}-альдегид (**VII**). Конденсация **VII** с ацетилендимагнийбромидом приводит к C_{40}-диолу (**VIII**), последний превращается при обработке *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ в 3,4,—15,15′,—3′4′-*трис*-дегидро-β-каротин (**IX**) с выходом 5%. (См. схему.) Гидрирование **IX** проходит в должной степени только с катализатором Линдлара, отравленного хинолином, и дает 15,15′-*цис*-3,4,3′,4′-бисдегидрокаротин (**X**), последний изомеризуют до **I** нагреванием. Приведены УФ-кривые для **I**, **VI**, его семикарбазона, **VII** (*цис*- и *транс*), **IX** и **X**; данные УФ-спектров для **I**, **IV**, **V**, эфира **V**, **VI**, **VII** (*цис*- и *транс*), **VIII**, **IX**, **X**, семикарбазонов **VI** и **VII**. Гриньяров реагент из 13,4 *г* Mg, 60 *г* C_2H_5Br в 100 *мл* абс. эфира добавляют за 1 час к р-ру 50,5 *г* **III** в 100 *мл* абс. эфира, кипятят 1 час, охлаждают, вводят 17,6 *г* **II** в 50 *мл* эфира, кипятят 1 час, выход **IV** 60 *г* (масло). 55 *г* **IV** нагревают (4 часа, 70°) с 1250 *мл* диоксана и 700 *мл* 5%-ной H_2SO_4 + 2 *г* гидрохинона, разбавляют водой, извлекают CH_2Cl_2, выпаривают, остаток растворяют в 300 *мл* CH_3OH, добавляют 9 *мл* воды, извлекают гексаном из метанольного слоя, получают 28,5 *г* **V**; антрахинон-β-карбоновый эфир **V**, т. пл. 58—80°. 20 *г* **V** встряхивают в 1 *л* ацетона с 100 *г* MnO_2 2 часа; **VI** очищают фильтрованием р-ра в C_6H_6 через Al_2O_3, затем кристаллизацией из петр. эфира (—20—40°), выход **VI** 7,5 *г*, т. пл. 62°; семикарбазон, т. пл. 213—215° (из ацетона). Гидрируют 10 *г* **VI** в 150 *мл* C_6H_6 над катализатором Линдлара (3 + 5 *г*) до поглощения 920 *мл* H_2, полученное масло в 200 *мл* гексана выдерживают с 100 *мг* йода 12 час. (обычная т-ра, темнота), хроматографируют из петр. эфира на Al_2O_3, проявляют петр. эфиром-C_6H_6 (7 : 3), вырезают и вымывают светложелтую зону, получают 6,3 *г* **VII**, т. кип. 155—160/0,05 *мм*; семикарбазон *транс*-формы, т. пл. 194,5—197° (из CH_3OH) и вторая полиморфная форма, т. пл. 182—186° (из CH_3OH).

R = ; R′ = ; R‴ =

RH III → RCH(OH)C(CH₃)=CH₂ IV → R′CH=C(CH₃)C≡CCH=C(CH₃)R″ (V R″=CH₂OH, VI R″=CHO) → R′CH=C(CH₃)CH=CHCH=C(CH₃)CHO VII → [R′CH=C(CH₃)CH=CHCH=C(CH₃)CH(OH)C≡]₂ VIII → [R‴CH=CHC(CH₃)=CHCH=CHC(CH₃)=CHC≡]₂ IX

К 0,08 моля $BrMgC\equiv CMgBr$ в 200 *мл* абс. эфира (—5°) добавляют 10 *г* **VII** в 50 *мл* абс. эфира, перемешивают 1 час при охлаждении, 3 часа при обычной т-ре, 15 мин. при кипячении, разлагают, удаляют р-ритель, остаток растворяют в CH_3OH, обрабатывают как **V**, получают 8 *г* **VIII** (масло). От смеси 8 *г* **VIII**, 500 *мл* C_6H_6 и 1 *г* *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ за 15 мин. отгоняют 150 *мл* C_6H_6, промывают р-ром $NaHCO_3$, обрабатывают как **VII** (проявление смесью петр. эф.-бзл.; 4 : 1), выход **IX** (оранжевая зона) 540 *мг*, т. пл. 169° (испр., из бзл.-CH_3OH). 500 *мг* **IX** гидрируют в 50 *мл* C_6H_6 на 1 *г* катализатора Линдлара, отравленного 0,1 *мл* хинолина; при —20° (48 час.), осадок растворяют в 5 *мл* CH_2Cl_2 и смешивают с 10 *мл* CH_3OH, выпадает **X**, выход 50 *мг*, т. пл. 193° (испр., из CH_2Cl_2 + CH_3OH). 30 *мг* **X** кипятят в 100 *мл* циклогексана + немного C_6H_6 12 час., хроматографируют на Al_2O_3 в смеси петр. эфир-C_6H_6 (4 : 1), проявляют петр. эфиром-C_6H_6, (7 : 3), получают **I** (красная зона), выход 22 *мг*, т. пл. 196—197° (испр., из CH_2Cl_2-CH_3OH). **I** получают также при нагревании **X** до 145—150° (5 мин.). Все опыты проводили в атмосфере N_2. Сообщение XXXI см. РЖХим, 1956, 75069. Л. Я.

78247. Аналоги хлорамфеникола. III. Синтез DL-*трео*-1-(3,5-динитрофенил)-2-дихлорацетамидопропандиол-1,3. Судзуки, Симидзу. IV. Синтез DL-1-(4-метил-5-тиазолил)-2-ацетамидопропандиола-1,3. Судзуки, Нагава (クロラムフエニコール類似體の 合成研究. 第3報. dl-threo-1-(3[1], 5[1]-Dinitrophenyl)-2-dichloroacetamido-1,3-propanediol の合成. 鈴木稔, 清水文治. クロラムフエニコール類似體の合成研 究. 第4報. de-1-[4[1]-methylthiazolyl-(S[1])]-2-acetamido-1,3-propanediol の合成. 鈴木稔, 名川方敏), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1953, **73**, № 4, 392—394, 394—396 (япон.)

Сообщение III. 62 *г* 3,5-$(NO_2)_2C_6H_3COOH$ и 67 *г* PCl_5 кипятят до прекращения выделения HCl; получают RCOCl (**I**) (здесь и всюду далее R = 3,5-$(NO_2)_2C_6H_3$),

выход 71,6%, т. кип. 211—213°/16 *мм*, т. пл. 66—67°. $(C_2H_5O)_2Mg$ (из 7,9 *г* Mg) вводят в р-цию с 36 *г* $CH_2(COOC_2H_5)_2$ при 65°, р-р охлаждают до 25° и при 35° добавляют 46 *г* **I** в 100 *мл* $CHCl_3$, смесь обрабатывают р-ром 13 *мл* конц. H_2SO_4 в 87 *мл* воды, $CHCl_3$-р-р упаривают досуха, остаток кипятят 6 час. с 60 *мл* CH_3COOH, конц. H_2SO_4 и 40 *мл* воды, выливают в 250 *мл* ледяной воды, продукт промывают $NaHCO_3$, выход CH_3COR (**II**) 88,1%, т. пл. 74—76° (из сп.). К 15 *г* **II** в смеси 60 *мл* эфира и 60 *мл* $CHCl_3$ прибавляют по каплям при 10° 12 *г* Br_2 и 0,2 *г* $AlCl_3$ и перемешивают 20 мин. при 30—35° на солнечном свету, выход $RCOCH_2Br$ (**III**) 84%, т. пл. 110—111°. 77 *г* $(CH_2)_6N_4$ в 20 *мл* $CHCl_3$ и 14 *г* **III** в 140 *мл* $CHCl_3$ и 60 *мл* C_6H_5Cl выдерживают 3 часа при 30—35°, отфильтровывают осадок **III**, выход 87%; **III**·$(CH_2)_6N_4$ (**IV**), т. пл. 165—166°. **IV** (из 14 *г* **III**) вводят понемногу в смесь 60 *мл* CH_3OH и 25 *мл* конц. HCl (при 25°); оставляют на ~12 час., перемешивают 8 час. и продукт отфильтровывают при 0°; выход $RCOCH_2NH_2 \cdot HCl$ (**V**) 85%, т. пл. >250°. К 6 *г* **V** в 25 *мл* воды прибавляют 5,2 *мл* $(CH_3CO)_2O$, перемешивают с 4 *г* $NaHCO_3$ 1 час при 10° и 1 час при ~20°; фильтруют при 0°, выход $RCOCH_2NHCOCH_3$ (**VI**) 67%, т. пл. 134—135°. К 4 *г* **VI** в 16 *мл* спирта и 2,8 *мл* 35%-ного CH_2O прибавляют 5,2 *г* CH_3COONa, перемешивают 1 час при 30—40°, затем при 0° отфильтровывают $RCOCH(NHCOCH_3)CH_2OH$ (**VII**), выход 67,7 *г*, т. пл. 148—149° (из этилацетата). 3 *г* **VII**, 3,6 *г* (*изо*-$C_3H_7O)_3Al$ и 30 *мл* *изо*-C_3H_7OH нагревают 7 час. на водяной бане, ацетон и *изо*-C_3H_7OH отгоняют, остаток фильтруют с 7 *мл* воды, осадок и фильтрат обрабатывают 80%-ным *изо*-C_3H_7OH, р-ритель отгоняют, остаток обрабатывают этилацетатом; выход DL-*трео*-$RCH(OH) = CH(NHCOCH_3)CH_2OH$ (**VIII**) 1,2 *г*, т. пл. 167—169°. 2,2 *г* **VIII** и 23 *мл* 5%-ной HCl нагревают 1 час при 90—100°, р-р нейтрализуют 8 *мл* 20%-ного NaOH; выход DL-*трео*-$RCH(OH)CH(NH_2)CH_2OH$ (**IX**) 85%, т. пл. 147—148° (из разб. CH_3OH). 0,7 *г* **IX** в 6 *мл* CH_3OH обрабатывают 0,65 *г* $CHCl_2COOCH_3$, перемешивают 1 час при 55°, CH_3OH отгоняют; выход DL-*трео*-$RCH(OH)CH(NHCOCHCl_2)CH_2OH$ (**X**) 0,9 *г*, т. пл. 149—150°. **X** не активен против *Salmonella typhi*.

Сообщение IV. К 50 *г* $(CH_3CO)_2CH_2$ при 0—5° добавляют по каплям за 2 часа 67,5 *г* SO_2Cl_2, перемешивают 2 часа при т-ре <10°, продукт выливают в 100 *мл* воды, выпавшее масло извлекают 100 *мл* эфира; выход $(CH_3CO)_2CHCl$ (**I**) 82,1%, т. кип. 154—156°. К 100 *мл* эфира и 100 *г* P_2S_5 прибавляют 100 *г* $HCONH_2$, перемешивают 8 час., выдерживают 2 дня, эфирный слой перегоняют, выход $HCSNH_2$ (**II**) 40%. К 40 *г* **I** в 22,5 *мл* этилацетата и 22,5 *мл* C_5H_5N приливают при 10° р-р 50 *г* **II** в 22,5 *г* этилацетата, перемешивают 2 часа и оставляют на ~12 час.; нагревают 7 час. при 60—65° и 1 час при 80—85°, отгоняют этилацетат, добавляют 120 *мл* 20%-ного NaOH и р-р экстрагируют $CHCl_3$; после отгонки $CHCl_3$ получают $RCOCH_3$ (**III**) (здесь и далее всюду $R = \overline{SCH = NC(CH_3) = C}—$), т. кип. 107—108°/13 *мм*. 1 *г* **III** в 10 *мл* CH_3OH обрабатывают 3,3 *г* $NH_2OH \cdot HCl$, 8 *мл* воды и 3,8 *г* CH_3COONa, оставляют на ~12 час., р-ритель отгоняют; получают оксим **III** (**IV**), выход 74,5%, т. пл. 143° (из 80%-ного CH_3OH). К 10 *г* **IV** в 50 *мл* CH_3COOH добавляют по каплям при 10° 12 *г* Br_2, оставляют на ~12 час., продукт отфильтровывают и промывают $CHCl_3$; выход $RCOCH_2Br \cdot HBr$ (**V**) 80%, т. пл. 190—192° (разл.; из CH_3OH). 5 *г* **V** в 15 *мл* воды обрабатывают 1,5 *г* $NaHCO_3$, экстрагируют 20 *мл* $CHCl_3$, р-ритель отгоняют; выход $RCOCH_2Br$ (**VI**) 87,6%, т. пл. 66°. 10 *г* **V** в 30 *мл* воды обрабатывают 3 *г* $NaHCO_3$, экстрагируют 40 *мл* $CHCl_3$, экстракт смешивают с р-ром 6 *г* $(CH_2)_6N_4$ в 30 *мл* $CHCl_3$, выдерживают 2 часа, осадок отфильтровывают и промывают $CHCl_3$; выход $RCOCH_2Br \cdot (CH_2)_6N_4$ (**VII**) 77%, т. пл. 150—152° (разл.). 30 *г* **VII** в 100 *мл* CH_3OH и 36 *мл* конц. HCl оставляют на 3 дня, неорганич. соли отделяют, р-р концентрируют; выход $RCOCH_2NH_2 \cdot 2HCl$ (**VIII**) 89,5, т. разл. >250°. 17 *г* **VIII** в 80 *мл* воды и 16 *г* $(CH_3CO)_2O$ обрабатывают при 10° 20 *г* $NaHCO_3$, перемешивают 1 час при 10° и 1 час при 20°; выход $RCOCH_2NHCOCH_3$ (**IX**) 55%, т. пл. 105° (из этилацетата). 5 *г* **IX**, 15 *мл* CH_3OH, 5 *г* 35%-ного CH_2O и 0,3 *г* $NaHCO_3$ нагревают 2 часа при 35°, CH_3OH удаляют, осадок отфильтровывают и промывают водой и эфиром; выход $RCOCH(NHCOCH_3)CH_2OH$ (**X**) 87%, т. пл. 167° (разл.; из этилацетата). 4 *г* **X** в 60 *мл* 50%-ной CH_3COOH обрабатывают при 30° Zn-пылью (1 час), затем нагревают 3 часа при 50°, р-р фильтруют, фильтрат доводят водой до объема 150 *мл* и пропускают H_2S; осадок отфильтровывают, фильтрат концентрируют; выход DL-$RCH(OH)CH(NHCOCH_3)CH_2OH$ 40 *г*, т. пл. 185° (разл.; из этилацетата).

Chem. Abstrs, 1954, 48, № 6, 3294—3295.

K. Kitsuta

78248. Антибиотики из актиномицетов. Сообщение XXXII. Изородомицин А, новый антибиотик из ***Streptomyces purpurascens*****. Родомицины. Сообщение III.** **Брокман, Патт** (Iso-rhodomycin A, ein neues Antibioticum aus *Sreptomyces purpurascens*, Rhodomycine, III. Mitteilung. Antibiotica aus Actinomyceten, XXXII. Mitteilung. Brockmann Hans, Patt Peter), Chem. Ber., 1955, **88**, № 9, 1455—1468 (нем.)

Из фракции родомицина А (**I**), полученной из мицелия *Streptomyces purpurascens* при помощи 550-ступенчатого противоточного разделения (бутанол (**II**), фосфатный буфер (**III**) pH — 6,0) и последующего кольцевого хроматографирования на бумаге (подвижная фаза **II**, стационарная — **III** или 10%-ная CH_3COOH), удалось выделить **I** и новый антибиотик изородомицин А (**IV**). **I** и **IV** при мягком кислом гидролизе разлагаются с образованием хромофор-родомицинона (**V**) и изородомицинона (**VI**). Родомицин В (**VII**), выделенный из культурального р-ра, выделяют при помощи кольцевого хроматографирования на бумаге системой формамид-**II**-вода. Хлоргидраты **I**, **IV**, **VII** подавляют рост *St. aureus* в следующих разбавлениях: **I** — 1 : 3,10[7], **IV** — 1 :4,10[7], **VII** — 1,5,10[6]. Хлоргидрат **IV** выделяют также фракционный кристаллизацией фракции **I** из спирта с конц. HCl. 2,1 *кг* мицелия экстрагируют 0,5 н. р-ром HCl в ацетоне, нейтрализуют конц. р-ром NH_4OH, упаривают в вакууме при 30° до 2 *л*, экстрагируют эфиром, водноацетоновую фазу при pH 8,5 смешивают с конц. р-ром $(CH_3COO)_2Pb$ в CH_3OH, фильтрат при pH 8,0 экстрагируют $CHCl_3$-спиртом (3 : 1), упаривают в вакууме и разделяют, как описано ранее (см. сообщение II, РЖХим, 1954, 49775). Хлоргидрат фракции **I**, т. пл. 198° (из *изо*-C_3H_7OH-сп.; 1 : 1 с 1 каплей конц. HCl). 680 *мг* фракции **I** в 75 *мл* **II** встряхивают с 75 *мл* *M*/15 р-ра **III** (pH 6,0) и наполняют первые три сосуда автоматич. аппарата 25 *мл* каждой фазы (остальные заполнены **III**). Полученные противоточным разделением 300 *мг* аморфного в-ва (из первых 79 сосудов) в 10 *мл* **II** хроматографируют на бумаге (30 час. ≃ 200 *мл* **II**), высушивают при 30°, вырезанные на бумаге зоны вымывают водн. CH_3OH, упаривают в вакууме до 5 *мл*, экстрагируют $CHCl_3$-CH_3OH (4 : 1) и упаривают в вакууме. Получают 90 *мг* **IV**, 16 *мг* **I** и 150 *мг* **VII** и **V**. К р-ру **IV** в спирте прибавляют 1 каплю конц. HCl. Получают хлоргидрат, т. пл. 220°, $[\alpha]^{18}$ (при λ 606—760)+268 ± 30° (*c* 0,1, CH_3OH); перхлорат, т. пл. 177° (из 50%-ного сп.), 250 *мг* фракции **I** хроматографируют на бумаге аналогично **IV**, получают 120 *мг* **I**, 4 *мг* **IV** и 90 *мг* смеси **VII** и **V**. Хлоргидрат **I**, т. пл. 205°, $[\alpha]^{18}$ (при λ 606—760) + 178 ± 10° (*c* 0,13, CH_3OH). Перхлорат **I**, т. пл. 188° (из 50%-ного CH_3OH), 100 *л* культурального р-ра при pH 8,5 экстрагируют 70 *л* $CHCl_3$-CH_3OH

XUM

(5 : 2), упаривают в вакууме до 2 *л*, экстрагируют 3,4 *л* 10%-ной CH_3COOH, встряхивают с эфиром, смешивают при pH 8,5 с конц. р-ром $(CH_3COO)_2Pb$, фильтрат экстрагируют $CHCl_3$-спиртом (4 : 1), упаривают в вакууме. Получают 1 *г* в-ва, р-р которого (0,43 *г*) в **II** хроматографируют на бумаге (система вода — формамид — **II**) и выделяют 200 *мг* **VII**. Р-р **VII** в небольшом кол-ве $CHCl_3$ оставляют в эксикаторе рядом с конц. HCl. Получают хлоргидрат **VII**, выход 103 *мг*, т. пл. 180° (из *изо*-C_3H_7OH), $[\alpha]^{18}$ (при λ 606—760) +174 ± 10° (*c* 0,05, CH_3OH). Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 973. М. Л.

78249. Цитоактивные аминокислоты и пептиды. Часть II. Разделение пара-замещенных фенилаланинов и синтезы *п*-ди-(2-хлорэтил)-амино-DL-фенил-(β-^{14}C)-аланина. Бергель, Бернол, Сток (Cytoactive amino-acids and peptides. Part II. Resolution of para-substituted phenylalanines and synthesis of *p*-di-(2-chloroethyl)-amino-DL-phenyl (β-^{14}C)alanine. Bergel F., Burnop V. C. E., Stock I. A.), J. Chem. Soc. 1955. Apr. 1223—1230 (англ.)

Наиболее удобным методом синтеза *п*-(ди-(2-хлорэтил)-амино)-L-фенилаланина (L-**I**), обладающего противоопухолевой активностью (часть 1 см. РЖХим, 1956, 50926), является малоновый синтез, приводящий, однако, к DL-изомеру. Поэтому сделаны многочисленные попытки разделения изомеров на различных стадиях синтеза **I**. N^α-ацетил-*п*-нитро-DL-фенилаланин (**II**) разделяется на изомеры бруцином в спирте. Однако этиловый эфир N^α-ацетил-*п*-ди-(2-оксиэтил)-амино-DL-фенилаланина (**III**) не превращается в L-**I** без рацемизации, в противоположность этиловому эфиру N^α-фталил-*п*-ди-(2-оксиэтил)-амино-L-фенилаланина (**IV**). Поэтому либо **II** омыляют до *п*-нитро-L- или D-фенилаланина, который превращался через **IV** в **I**, либо вначале получают диэтиловый эфир α-4-нитробензил-α-фталимидомалоновой к-ты (**V**), который гидролизуют до N-*o'*-карбоксибензоил-*п*-нитро-DL-фенилаланина (**VI**), циклизуют до *п*-нитро-N^α-фталил-DL-фенилаланина (**VII**) и разделяют на изомеры. Попытки разделить иные промежуточные продукты синтеза **I** неудачны. **I** не удается разделить на изомеры, так как в щел. среде отщепляется хлор, а N^α-ацетил-*п*-ди-(2-оксиэтил)-амино-DL-фенилаланин не образует кристаллич. соли с бруцином или стрихнином. N^α-ацетил-*п*-амино-DL-фенилаланин образует кристаллич. соль с α-бромкамфор-π-сульфокислотой, однако выделить из нее изомеры не удается. Этиловый эфир N^α-ацетил-*п*-*o*-карбоксибензоиламино-DL-фенилаланина дает кристаллич., но трудно очищаемую соль с бруцином. Для изучения действия **I** in vivo синтезированы DL-фенил-(β-^{14}C)-аланин (**VIII**) и *п*-ди-(2-хлорэтил)-амино-DL-(β-^{14}C)-аланин (**IX**). 50 *г* диэтилового эфира α-ацетамидо-α-*п*-нитробензилмалоновой к-ты кипятят 24 часа с 50 *г* Na_2CO_3 в 500 *мл* воды и подкисляют, выход DL-**II** 78%, т. пл. 207—209° (из воды). Из 23,55 *г* DL-**II**, в 200 *мл* горячего спирта и 36,9 *г* бруцина в 200 *мл* горячего спирта получают бруциновую соль DL-**II**(**X**), т. пл. 207—209,5° (из сп.), $[\alpha]^{21}D$ +19,2 ± 0,5° (*c* 1,59; вода-диоксан 1 : 1). После обработки **X** аммиаком или NaOH выделяют L-**II**, т. пл. 206—209° (из воды), $[\alpha]^{24}D$+ +49,7 ± 1° (*c* 1,55; сп.). Из маточного р-ра выделяют D-**X**, пентагидрат, т. пл. 98—99°, $[\alpha]^{21}D$ —37,6 ± 0,5° (*c* 1,6; вода-диоксан, 1 : 1), и из нее D-**II**, т. пл. 205—206°, $[\alpha]^{23}D$ —44 ± 0,5° (*c* 1,45; сп.). L-**II** действием 2 н. спирт HCl превращают в этиловый эфир L-**II** (L-**XI**), т. пл. 115—117° (из воды), $[\alpha]^{19}D$ +13,0 ± 0,5° (*c* 1,33; сп.), соответственно получают D-**XI**, т. пл. 116—118°, $[\alpha]^{22}D$ —11,0° ± 1 (*c* 1,58; сп.). L- и D-**XI** получены также ацетилированием хлоргидрата этилового эфира L- и D-*п*-нитрофенилаланина, выход 75%. L-**XI** восстанавливают в CH_3OH H_2 над 1%-ным $Pd/CaCO_3$, продукт р-ции — смолистое в-во, из которого получают этиловый эфир N^α-ацетил-*п*-2,4-динитрофенил)-амино-L-фенилаланина (L-**XII**), т. пл. 153—156° (из сп.), $[\alpha]^{23}D$ +54 ± 1° (*c* 0,86; диоксан). Соответственно получают DL-**XII**, т. пл. 155—159°, $[\alpha]^{23}D$ —54,5 ± 1,0° (*c* 0,88; диоксан). α-Бромкамфор-π-сульфонат DL-**XII**, т. пл. 236—238° (разл., $[\alpha]^{21}D$ + 53 ± 1° (*c* 0,94; вода), разделить на изомеры не удается. 0,84 *г* DL-**XII** с 0,5 *г* фталевого ангидрида кипятят 15 мин. в 10 *мл* этилацетата, упаривают и выделяют этиловый эфир **VI**, выход 97%, т. пл. 177—179° (из сп.). Этиловый эфир **VI** с бруцином дает кристаллич. соль, т. пл. 131—132, из которой не удается выделить L-изомер. Из этилового эфира N^α-ацетил-*п*-амино-DL-, L- и D-фенилаланина и окиси этилена получают соответственно DL-**III**, масло, L-**III**, т. пл. 142—144°, $[\alpha]^{25}D$ + 43 ± 1° (*c* 1,76; сп.), D-**III**, т. пл. 140—142°, $[\alpha]^{24}D$— 36 ± 1° (*c* 1,65; сп.). L-**III** в р-ре C_6H_6 или $CHCl_3$ кипятят с $POCl_3$, затем с конц. HCl и получают DL-**I**. Частичная рацемизация наблюдается также при р-ции L-**III** с $SOCl_2$ и 6 н. HCl DL-**I** получается также при взаимодействии L-**III** с PCl_5 и 6 н. HCl. 0,5 *г* L-**II** омыляют 6 н. HCl (2,5 часа), упаривают в вакууме досуха, остаток кипятят с 2 н. HCl. Выход хлоргидрата этилового эфира *п*-нитро L-фенилаланина (L-**XIII**) 0,44 *г*, т. пл. 204—205° (разл.; из ацетона-CH_3OH), $[\alpha]^{20}D$+11,7 ± 0,5° (*c* 2,3; вода); соответственно получают D-**XIII**, т. пл. 208—209°, $[\alpha]^{23}D$ —10,3 ± 0,5° (*c* 2,2; вода). К 6,52 *г* диэтилового эфира натрфталимидомалоновой к-ты в 80 *мл* кипящего метилэтилкетона прибавляют 3,44 *г* *п*-нитробензилхлорида в 20 *мл* метилэтилкетона, 0,5 *г* NaJ в 10 *мл* кетона, кипятят 1,5 часа, фильтруют и упаривают в вакууме, выход **V** 88%, т. пл. 104—105° (из сп.). 70 *г* **V**, 70 *г* Na_2CO_3 в 700 *мл* воды кипятят ~ 12 час., подкисляют и кипятят 40 мин., выход DL-**VI** 49,5 *г*, т. пл. 198—200° (из водн. сп.). 2,7 *г* **VI** кипятят 30 мин. с 10 *мл* $(CH_3CO)_2O$, упаривают досуха, нагревают с водой и выделяют **VII**, т. пл. 184—186 (из метилэтилкетона-петр. эф. или водн. сп.). Из DL-**VII** и цинхонидина получают соответствующую соль (**XIV**); D-**XIV**, т. пл. 211°, $[\alpha]^{21}D$ +82 ± 1° (*c* 0,84; диоксан), а разложением D-**XIV** н. NaOH получают D-**VII**, т. пл. 207—208°, $[\alpha]^{20}D$ +240 ± 2° (*c* 1,01; сп.); этиловый эфир D-**VII**, т. пл. 82—83°, $[\alpha]^{20}D$ +206 ± 1°. Из маточного р-ра выделяют L-**XIV**, т. пл. 192,5—194°, $[\alpha]^{20}_D$ —170 ± 1° (*c* 1,32; сп.), и L-**VII**, т. пл. 209—211°, $[\alpha]^{21}D$ —233 ± 2°. (Карбокси-^{14}C)-бензойную к-ту восстанавливают (5%-ным $LiAlH_4$ в эф.) в (α-C^{14})-бензиловый спирт и превращают действием $ZnCl_2$ в конц. HCl в (α-C^{14})-бензилхлорид. Последний прибавляют к 1,09 *г* диэтилового эфира ацетамидомалоновой к-ты в 5 *мл* н. C_2H_5ONa и 10 *мл* спирта, нагревают 6 час. при 75—80°, упаривают, остаток экстрагируют $CHCl_3$ и упаривают вновь, выход диэтилового эфира ацетамидо-([α-C^{14}]-бензил)-малоновой к-ты (**XV**) 67% (на $C^{14}O_2$). Гидролизом **XV** (~ 20% HCl, кипячение 5 час.) получают **VIII**, выход 70%, уд. активность 1,96 *кюри/ммоль*. К 611 *мг* **XV** в 1,6 *мл* $(CH_3CO)_2O$ прибавляют 15 мин. 0,4 *мл* дымящей HNO_3 при 0°, а через 2 часа лед, выход диэтилового эфира *п*-нитро-([α-C^{14}]-бензил)-ацетамидомалоновой к-ты (**XVI**) 231 *мг*. 458 *мг* **XVI** восстанавливают над $Pd/BaCO_3$ в диэтиловый эфир ацетамидо-*п*-амино-([α-C^{14}]-бензил)-малоновой к-ты (**XVII**), выход 87% (из этилацетата-петр. эф.) К 368 *мг* **XVII** в 1 *мл* лед. CH_3COOH прибавляют 20%-ный р-р окиси этилена в 3 *мл* воды, через 24 часа прибавляют 10 *мл* воды и нейтрализуют $NaHCO_3$, осадок экстрагируют $CHCl_3$, фильтруют через Na_2SO_4, отгоняют половину р-рителя, прибавляют 0,5 *мл* $SOCl_2$ и кипятят 10 мин., прибавляют тотчас 5 *мл* конц. HCl и кипятят 3 часа, при разряжении отгоняя $CHCl_3$, упаривают досуха в вакууме, остаток растворяют в воде и осаждают **IX** р-ром

XUM

CH_3COONa, выход 89%, т. пл 177—178°, уд. активность 1,28 *кюри/ммоль*; общий выход 22% (на $C^{14}O_2$).

С. А.

78250. Производные β-аланинамида, содержащие систему 4-фенилпиперидина. Кьяварелли, Марини-Беттоло (Derivati della β-alaninammide contenenti il sistema della 4-fenilpiperidina. Chiavarelli S., Marini Bettólo G. B.), Rend. Inst. super sanità, 1955, **18**, № 11, 1014—1022 (итал.; рез. франц., англ., нем.)

В продолжение прошлых работ (РЖХим, 1954, 27005) на основе 4-фенил-4-аминометил-I-метилпиперидина (**I**) получен ряд производных глицинамида и β-аланинамида. Полученные препараты обладают гипотенсивным действием, наиболее активен N′-этил-N-(4-фенил-I-метилпиперидил-4-метил)-β-аланинамид. Бисиодэтилат N, N-диметил-N′-(4-фенил-I-метилпиперидил-4-метил)-β-аланинамида обнаружил курареподобное действие. 2 моля I смешивают с 1 молем алкиламида хлоруксусной или β-хлорпропионовой к-ты, после окончания экзотермич. р-ции нагревают 6 час. при 100°, добавляют воды, подщелачивают р-ром K_2CO_3, извлекают $CHCl_3$, разгонкой выделяют $CH_2CH_2N(CH_3)CH_2CH_2C(C_6H_5)R$ (**II**) (R, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, пикрат., т. пл. в °С): $NHCH_2CH_2CON(C_2H_5)_2$, 159/0,02, т. пл. 71°; 187; $CH_2NHCH_2CON(CH_3)_2$, 175/0,1.205; $CH_2NHCH_2CON(C_2H_5)_2$, 180/0,1 —, —; $CH_2NHCH_2CH_2CONHCH_3$, 185/0,1, 1,5364, 209; $CH_2NHCH_2CH_2CONHC_2H_5$, 182/015, 1,5289, т. пл. 77°, 228; $CH_2NHCH_2CH_2CON(CH_3)_2$, 168/0,1—, 217; $CH_2NHCH_2CH_2CON(C_2H_5)_2$ 172/0,1; 1,5270, 188 $CH_2NHCH_2CH_2CONCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2$, 188/0,1, 1,5432, 229. К 40 *г* **I** и 100 *мл* 8%-ного NaOH добавляют 25,4 *г* $CH_2ClCOCl$ или CH_2ClCH_2COCl (—5 — —2,5°), извлекают $CHCl_3$, к сухому экстракту добавляют 100 *мл* диэтиламина (10°), через несколько часов перемешивают 4 часа при ~20°, отгоняют р-ритель, подщелачивают 8%-ным NaOH, извлекают $CHCl_3$, разгонкой выделяют **II** (R, т. кип. в °С/*мм*): $CH_2NHCOCH_2N(C_2H_5)_2$, 180/0,15; $CH_2NHCOCH_2CH_2N(C_2H_5)_2$, 165/0,2, $n^{20}D$ 1,5250, бисиодэтилат, гигроскопичен. К р-ру 20 *г* брома в р-ре 28 *г* KOH в 400 *мл* воды добавляют постепенно 26 *г* амида 1-метил-4-фенилпиперидинкарбоновой-4 к-ты, через 2 часа нагревают 48 мин. на кипящей водяной бане, добавляют лед, подщелачивают 40%-ным NaOH, извлекают эфиром и разгонкой выделяют 4-амино-4-фенил-I-метилпиперидин (**II**), т. кип. 96—110°/0,15 *мм*; пикрат, т. пл. 213° (из сп.); пикролонат, т. пл. 201—202°. 9,5 *г* **II**, 10 *г* 35%-ного CH_2O и 30 *г* 85%-ной HCOOH нагревают до начала р-ции, затем 18 час. на кипящей водяной бане, извлекают эфиром до и после подщелачивания, разгонкой выделяют **I**-метил-4-фенил-4-диметиламинопиперидин, выход 5 *г*, т. кип. 110—113°/0,2 *мм*; пикрат, т. пл. 214° (из воды). Действием на **II** C_6H_5COCl в присутствии 25%-ного NaOH получают 1-метил-4-фенил-4-бензаминопиперидин (**III**), т. пл. 164—165° (из бзл.). Восстановлением **III** $LiAlH_4$ в C_6H_6 и эфире (кипячение 6 час.) получают 1-метил-4-фенил-4-бензиламинопиперидин, т. пл. 101—102°; йодметилат, т. пл. 216—217° (из абс. сп.). 0,1 моля **II** и 0,5 моля N, N-диэтил-β-хлорпропионамида, нагревают осторожно на водяной бане, а затем 12 час. при 100°, добавляют воды, подщелачивают 20%-ным NaOH, извлекают эфиром, разгонкой выделяют 9 *г* $H_2CCH_2N(CH_3)CH_2CH_2C(C_6H_5)NHCH_2CH_2CON(C_2H_5)_2$, 12 *г* этилового эфира 1-метил-4-фенилпиперидинкарбоновой-4 к-ты восстанавливают $LiAlH_4$ (эф., кипячение 10 час.), получают 6 *г* 1-метил-4-фенил-4-оксиметилпиперидина, т. пл. 136° (из сп.-эф).

Л. Я.

78251. Изучение аминокислот. 8. Синтез DL-3,4-оксикинуренина. Сэно, Сакаи (アミノ酸の研究. 8. dl-3,4 hydrohinurenine の合成. 妹尾四郎, 目武雄), 日本化學雜誌 Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc, Japan. Pure Chem. Sec., 1953, **74**, № 3, 200—202 (япон.)

К 11 *г* 2,3,4-$NO_2(CH_3O)_2C_6H_2COOH$ прибавляют 11,5 *г* PCl_5 в CS_2; $POCl_3$ и CS_2 отгоняют в вакууме, хлорангидрид растворяют в 40 *мл* толуола, 20 *мл* этого р-ра вводят по каплям при перемешивании и охлаждении льдом в смесь 7,5 *г* $CH_3COCH_2COOC_2H_5$ и 20 *мл* р-ра 2,6 *г* Na в 40 *мл* абс. спирта; после этого добавляют остаток C_2H_5ONa, затем остаток р-ра хлорангидрида, смесь перемешивают 3 часа при ~20°; оставляют на ~12 час., разлагают льдом +HCl, продукт экстрагируют эфиром; выход этилового эфира 2-(2-нитро-3,4-диметоксибензоил)-ацетоуксусной к-ты (**I**) ~100%, т. пл. 64—66° (из сп.). Из 7,5 *г* **I** действием спирт. р-ра NH_3 при ~20° получают 6,5 *г* этилового эфира (2-нитро-3,4-диметоксибензоил)-уксусной к-ты (**II**), т. пл. 94—94,5°. К 0,8 *г* Na в 11 *мл* спирта добавляют по каплям 9 *г* **II** в 15 *мл* абс. спирта и 20 *мл* C_6H_6, затем вводят 6,1 *г* $CH_2BrCOOC_2H_5$, через 48 час. смесь выливают в воду, подкисляют, экстрагируют C_6H_6, последний отгоняют; получают 11,6 *г* этилового эфира 2-(2-нитро-3,4-диметоксибензоил)-янтарной к-ты (**III**), масло; **III** расщепляют 70 *мл* CH_3COOH и 70 *г* конц. HCl, добавляют 140 *мл* воды, получают 7,2 *г* 3-(2-нитро-3,4-диметоксибензоил)-пропионовой к-ты, т. пл. 161—162° (из воды). Бромируют в CH_3COOH (водяная баня, УФ-освещение) и выливают в ледяную воду, выход 3-бромпроизводного (**IV**) 96%, т. пл. 162 — 163°. Нагревают 4,5 *г* **IV** на водяной бане с 5 *г* безводн. CH_3COONa и 20 *мл* CH_3COOH, затем разбавляют водой; получают 2,6 *г* 3-(2-нитро-3,4-диметоксибензоил)-акриловой к-ты, т. разл. 208°, переходящей при стоянии с 15%-ным NH_4OH (2 дня) в трудноочищаемый 3-(2-нитро-3,4-диметоксибензоил)-аланин; неочищ. продукт (1,9 *г*) прибавляют к 6 *г* холодного $SnCl_2$ в 20 *мл* конц. HCl, нагревают 20 мин. на водяной бане, оставляют на 2 дня при 0° для кристаллизации двойной Sn-соли, суспендируют в 50 *мл* воды, разлагают H_2S, фильтрат концентрируют; выпадает сначала побочный продукт, затем 0,755 *г* хлоргидрата 3,4-диметоксикинуренина (**V**), т. разл. 181—183°; последний кипятят (7 час.) с 48%-ной HBr в атмосфере N_2, добавляют воду и упаривают в вакууме в атмосфере CO_2; получают хлоргидрат дигидроксильного аналога **V** (**Va**), выход 60%, т. пл. 149°; т. разл. 197°. 100 *мг* **Va** при взаимодействии с водой дают 50 *мг* DL-3,4-диоксикинуреина, т. разл. 277°; дает положительные р-ции с нингидрином и $FeCl_3$, а также диазореакцию; легко окисляется на воздухе в щел. р-рах; не является промежуточным в-вом в процессе образования красящих в-в насекомых из 3-оксикинуренина. Сообщение 7 см. РЖХим, 1955, 31771.

Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 7, 3958. G. G. Evans

78252. Синтез тироксина и родственных соединений. XIII. Новые аналоги тироксина. Барнс, Куксон, Диксон, Элкс, Пул (Synthesis of thyroxine and related substances. XIII. Further analogs of thyroxine. Barnes J. H., Cookson R. C., Dickson J. T., Elks J., Poole, V. D.), J. Chem. Soc., 1953, May, 1448—1464 (англ.)

Разработан метод получения следующих в-в общей ф-лы (**I**) (приведены конфигурация R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, т. пл. в°С): DL, CH_3CONH, H, NO_2, CH_3CO, OC_2H_5, 178; DL, NH_2, H, NO_2, H, OH·2HCl, т. разл. ~250°; DL, CH_3CONH, H, J, CH_3CO, OC_2H_5, 224—225°; DL, NH_2, H, J, H, OH·2HCl, т. разл. ~250°; L, CH_3O, NO_2, J, CH_3CO, OC_2H_5, 167—168, $[\alpha]^{22}D$ +19,5°; L, OH, NO_2, J, CH_3CO, OC_2H_5, 115, затем 161—163, $[\alpha]^{19}D$ +17,6°; L, OH, NO_2, J, H, OH, 270 (разл.); L, *n*-$CH_3C_6H_4SO_3$, NO_2, J, CH_3CO, OC_2H_5, ~85 (некристаллич.); DL, H, NO_2, NO_2, CH_3CO, OC_2H_5, 183—184; DL, H, J, NO_2, CH_3CO, OC_2H_5, 201; DL, H, J, NO_2, H, OH, 227 (разл.); DL, H, J, NO_2, CH_3CO, OH, 223—225 (разл.); DL, OH, J, J, H, OH, 202—203 (разл.); DL, OH, CH_3, NO_2, CH_3CO, OC_2H_5, 161; DL, $C_6H_5CH_2O$, CH_3, NO_2, CH_3CO, OC_2H_5, 118—121; DL, H, CH_3, NO_2, H,

ХИМ

OH, 200—216 (разл.); DL, OCH_3, CH_3, NO_2, CH_3CO, OC_2H_5, 116—120, DL, OCH_3, CH_3, J, CH_3CO, OC_2H_5, 149—151; DL, OH, CH_3, J, H, OH, 230—233 (разл.); L, OCH_3, H, CN, CH_3CO, OC_2H_5, 139—140, $[\alpha]D$ +58°; L, OH, H, COOH, H. OH, —, $[\alpha]^{24}D$ +19°; общей ф-лы (**II**) приведены конфигурация, R^1, R^2, R^3, R^4, т. пл. в °C): L, OCH_3, NO_2, CH_3CO, OC_2H_5, 134—135 (или 160—161), $[\alpha]^{20}D$ +64,1°; L, OCH_3, $NHCOCH_3$, CH_3CO, OC_2H_5, 193, $[\alpha]^{20}D$ +53,8°; L, OCH_3, J, CH_3CO, OC_2H_5, 171,5—172,5, $[\alpha]^{19}D$ +148°; L, OH, J, H, OH, 245—246 (разл.), $[\alpha]^{21}D$ +6,5°; DL, OCH_3, J, CH_3CO, OC_2H_5, 149—151; DL, OH, J, H, OH (**III**), 235 (разл.); в-в общей ф-лы (**IV**) (приведены конфигурация, R^1, R^2, т. пл. в °C): DL, CH_3CONH, NO_2, 275 (разл.); DL, CH_2CONH, J, 290 (спекание при 160°); DL, NH_2, J (**V**) 261—264; **V**× ×$0,5C_2H_5OH$, 210; в-в общей ф-лы (**VI**) (приведены R^1, R^2, R^3, т. пл. в °C): *n*-$CH_3OC_6H_4$, NO_2, $COOCH_3$, 133—135; *n*-$CH_3OC_6H_4$, NO_2, COOH, 250—253; *n*-$CH_3OC_6H_4$, NH_2, $COOCH_3$, 166,5—168° (диацетильное производное, т. пл. 253,5—254°); *n*-CH_3 — OC_6H_4, J, $COOCH_3$, 175—176; *n*-$CH_3OC_6H_4$, J, COOH, 223—225; *n*-HOC_6H_4. J, COOH (**VII**), 268—271; 3,5-J_2-4-HOC_6H_2, J, COOH, 264—265; *n*-$CH_3OC_6H_4$, J, CH_2OCOCH_3, 117—119; *n*-$CH_3OC_6H_4$, J, $CH_2C(NHCOCH_3)(COOC_2H_5)_2$, 205—209; DL, *n*-$HOC_6H_4$, J, $CH(NH_2)COOH$, т. разл. 196—199°; 3,5-J_2-4-HOC_6H_2, J, $CH_2CH(NH_2)COOH$, 202—203 (разл.); *n*-$CH_3OC_6H_4$, NH_2, CH_2OH, 150—151°; *n*-$CH_3OC_6H_4$, J, CH_2OCOCH_3, 116—119; *n*-$CH_3OC_6H_4$, J, CH_2OH, 101; CH_3, OH, OSO_3K, —; $C_6H_5CH_2O$, CH_3, OH, 87—88; OCH_3, CH_3, OH, 83. Получены также смешанные соединения: 4-CH_3-2,6-$(NO_2)_2C_6H_2SCOCH_3$, т. пл. 132—134°; 2,5-диметил-7-нитробензотиазол, т. пл. 136—138°; (4-CH_3-2,6-$(NO_2)_2$-$C_6H_2)_2S$, т. пл. 274—275°; 3,5-J_2-$C_6H_3OCH_3$, т. пл. 83—84°; 3,5-$J_2C_6H_4OH$, т. пл. 102—104°; 2,6-$(CH_3)_2$-$C_6H_2(OH)_2$-1,4, т. пл. 151—152; 3,5-J_2-2-CH_3 (*n*-$CH_3OC_6H_4$)C_6H_2COOH, т. пл. 184—185°; *n*-(2,6$(CH_3)_2C_6H_3O)C_6H_4OH$, т. пл. 41,8—42,5; этиловый эфир (сложный) N-ацетил-L-тирозина, т. пл. 84—87, $[\alpha]^{20}D$ +24°. **III** и **VII** проявляют слабую антитиреоидную активность. Сообщение XII см. РЖХим, 1954, 32468.

Chem. Abstrs 1954, **48**, № 9, 5150. E. H. Kaplan

78253. Синтезы глюкозилпроизводных замещенных тиомочевины и гуанидина. Михель, Брункхорст (Synthese von Glucosylverbindungen substituierter Thioharnstoff- und Guanidinderivate. Micheel Fritz, Brunkhorst Wilhelm), Chem. Ber., 1955, **88**, № 4, 481—486 (нем.)

Взаимодействием 2,3,4,6-тетраацетил-β-D-глюкозил-1-изотиоцианата (**I**) с алифатич. и ароматич. аминокислотами или их эфирами получают производные тиомочевины (ПТ), которые путем омыления ацетильных групп могут быть переведены в ПТ свободной глюкозы. Метилирование ПТ $(CH_3)_2SO_4$ превращает их в S-алкильные производные изоформы. Для получения гуанидиновых производных (ГП) ПТ обессеривают действием HgO: образовавшиеся карбодиимиды реагируют затем с NH_2-группами аминокислот или аминов с образованием ГП. 1,95 *г* **I** и 0,695 *г* хлоргидрата метилового эфира DL-аланина растворяют в 25 *мл* $CHCl_3$ и 2 *мл* пиридина, кипятят 3 часа, сгущают в вакууме до сиропа, обрабатывают 50 *мл* теплой воды, охлаждают (0°); выход метилового эфира N-(2,3,4,6-тетраацетил-β-D-глюкозиламинотиоформил)-DL-аланина $C_{19}H_{28}O_{11}N_2S$ 34%, т. пл. 132° (из 50%-ного сп.), $[\alpha]D$ +5° (*c* 1; хлф.); этиловый эфир, т. пл. 152°, $[\alpha]D$ +13,5° (*c* 1; хлф.), метиловый эфир N-(2,3,4,6-тетраацетил-β-D-глюкозиламинотиоформил)-L-тирозина $C_{25}H_{32}O_{12}N_2S$, выход 48%, т. пл. 186° (из 50%-ного сп.), $[\alpha]D$ +80,7° (*c* 1,0; хлф.); этиловый эфир, т. пл. 114—115°, $[\alpha]D$ +53,0° (*c* 1; хлф.); диэтиловый эфир N-(2,3,4,6-тетраацетил-β-D-глюкозиламинотиоформил)-L-глутаминовой к-ты $C_{24}H_{36}H_{13}N_2S$, выход 70%, т. пл. 121° (из абс. сп.), $[\alpha]^{60}D$ +6,6° (*c* 1; хлф.). Из 3,89 *г* **I** и 1,65 *г* этилового эфира *n*-аминобензойной к-ты (**II**) тем же способом получают: N-(2,3,4,6-тетраацетил-β-D-глюкозил)-N′-(4-карбэтоксифенил)-тиомочевину или этиловый эфир N-(2,3,4,6-тетраацетил-β-D-глюкозил)-тиоуреидо-4-аминобензойной к-ты (**III**) $C_{24}H_{30}O_{11}N_2S$, выход 90%, т. пл. 175° (из CH_3OH), $[\alpha]D$ —30° (*c* 1; хлф.). Омылением **II** CH_3ONa получена N-β-D-глюкозил-N′-(4-карбэтоксифенил)-тиомочевина (**IV**) $C_{16}H_{22}O_7N_2S$, т. пл. 148—150° (из CH_3OH-эф.)., $[\alpha]D$ —44°. Р-р 2,77 *г* **III** и 0,63 *г* $(CH_3)_2SO_4$ в 60 *мл* абс. $CHCl_3$ кипятят 20 мин., промывают насыщ. р-ром Na_2CO_3 и водой, переосаждают петр. эфиром из эфира N-(2,3,4, 6-тетраацетил-β-D-глюкозил)-N′-(4-карбэтоксифенил)-S-метилизотиомочевину (**V**), $[\alpha]D$ —47°; пикролонат **V**, т. пл. 152—153° (из абс. сп.). 0,77 *г* **III** и 0,252 *г* $(CH_3)_2SO_4$ в 15 *мл* абс. CH_3OH кипятят 30 мин., осаждают эфиром N-β-D-глюкозил-N′-(4-карбэтоксифенил)-S-метилизотиомочевину (**VI**); стекло, $[\alpha]D$ —47°; пикрат **VI**, т. пл. 69—70° (из воды); **VI** может быть получен омылением **V** CH_3ONa. Нагреванием 1,94 *г* **I** и 0,765 *г* *n*-аминосалициловой к-ты (**VII**) в 35 *мл* пиридина (70°, 4 часа) получают N-(2,3,4,6-тетраацетил-β-D-глюкозил)-N′-(3-окси-4-карбоксифенил)-тиомочевину (**VIII**), выход 12%, т. пл. 115—116° (из 50%-ного сп.), $[\alpha]D$ —29°. Метиловый эфир **VIII** получают из **I** и метилового эфира **VII** в $CHCl_3$, выход 62%, т. пл. 177—178° (из CH_3OH, $[\alpha]D$ —32°. Из 3,89 *г* **I** и 1,37 *г* гидразида изоникотиновой к-ты в 60 *мл* пиридина (70°, 4 часа) получают 1-изоникотиноил-4-(2, 3, 4, 6-тетраацетил-β-D-глюкозил)-тиосемикарбазид, выход 80%, т. пл. 166—167° (из CH_3OH), $[\alpha]D$ +3,5° (*c* 1; хлф.). Р-р 2,5 *г* **II** в 100 *мл* $CHCl_3$ взбалтывают 7—8 мин. с 22 *мл* водн. взвеси HgO (2,5 моля); полученный р-р N-(2,3,4,6-тетраацетил-β-глюкозил)-N′-(4-карбэтоксифенил)-карбодиимида (**IX**) в $CHCl_3$ сушат $CaCl_2$ и сразу смешивают с амином или эфиром аминокислоты. **IX** с 0,42 *г* $C_6H_5NH_2$ дает N′-(2,3,4,6-тетраацетил-β-D-глюкозил)-N″-(4-карбэтоксифенил)-N‴-фенилгуанидин (**X**), аморфный, $[\alpha]D$ —54°; дихлоргидрат **X**, т. пл. 103° (разл.; из эф.), $[\alpha]D$ —57,5°; пикрат **X′**, аморфный, т. пл. 121°. 25 *мл* р-ра **IX** в $CHCl_3$ взбалтывают 1 час с 2 *мл* воды, выход N-(2,3,4,6-тетраацетил-β-D-глюкозил))-N′-4-карбэтоксифенил)-мочевины 86%, т. пл. 114° (из CH_3OH) $[\alpha]D$ —27°. В 50 *мл* р-ра **IX** в $CHCl_3$ пропускают ток CH_3NH_2, N′-(2,3,4,6-тетраацетил-β-D-глюкозил)-N″-(4-карбэтоксифенил)-N‴-метилгуанидин осаждают в виде монохлоргидрата, выход 72%, порошок, $[\alpha]D$ —24°. В 50 *мл* р-ра **IX** в $CHCl_3$ вносят 0,465 *г* метилового эфира DL-аланина, через 1 час выпаривают, выход метилового эфира N-[N′-(2,3,4,6-тетраацетил-β-D-глюкозил)-N″-(4-карбэтоксифенил)-гуанил]-DL-аланина 78%, $[\alpha]D$ +7°; хлоргидрат, $[\alpha]D$ +10°. Из **IX** и **II** получают N′-(2,3,4,6-тетраацетил-β-D-глюкозил)-N″, N‴-*бис*-(4-карбэтоксифенил)-гуанидин, аморфный, $[\alpha]D$ —42°; хлоргидрат, $[\alpha]D$ —44°. Уд. вращение, где нет особых указаний, определено в CH_3OH, *c* 1, при 20°. Р. Ш.

78254. Биохимия дикетопиперазина. I. Синтез 2,5-дикетопиперазина-3,6-C^{14}. Мунич о (Bioquimica de dicetopiperacinas. I. Síntesis de 2,5-dicetopiperacina-3,6-C^{14}. Municio A. M.), An. real soc. española fis. y quim., 1955, **B51**, № 7—8, 469—476 (исп.; рез. англ.)

ХИМ

Описан синтез 2,5-дикетопиперазина-3,6-C^{14} (I) по схеме: $BaC^{14}O_3 \xrightarrow{H_3PO_4} CO_2 \xrightarrow{LiAlH_4} CH_3OH \xrightarrow{SO_3} CH_3{-}O{-}SO_3H \xrightarrow{KCN} CH_3{-}CN \xrightarrow{KOH} CH_3COOK \xrightarrow{H_3PO_4} CH_3COOH \xrightarrow{Br_2} BrCH_2COOH \xrightarrow{NH_4OH,\ (NH_4)_2CO_3} H_2NCH_2COOH \xrightarrow{HCl,\ (C_2H_5OH)} HCl \cdot H_2NCH_2COOC_2H_5 \xrightarrow{NH_3,\ (CHCl_3)} H_2NCH_2COOC_2H_5 \xrightarrow{\text{циклизация}}$ I. Для синтеза $C^{14}H_3OH$ (II) было взято 1 *мкюри* $BaC^{14}O_3$, разб. 3 *г* неактивного $BaCO_3$ и большой избыток $LiAlH_4$ в тетрагидрофурфурилокситетрагидропиране; выход II ~100%; $C^{14}H_3CN$ получен действием 1,283 *г* SO_3 на II с последующей обработкой 10 *мл* конц. р-ра KCN. Приведены схема и описание прибора для получения II из $BaC^{14}O_3$. Л. П.

78255. Полиацетиленовые соединения. Сообщение XII. Синтез цикутола. Больман, Фиэ (Polyacetylenverbindungen. XII. Mitteilung: Synthese des Cicutols. Bohlmann Ferdinand, Viehe Heinz-Günter), Chem. Ber., 1955, 88, № 9, 1347—1351 (нем.)

Осуществлен синтез полиацетиленового спирта цикутола $HO(CH_2)_3(C \equiv C)_2(CH = CH)_3 - CH_2C_3H_7$ (I), выделенного ранее (РЖХим, 1953,3137) из *Cicuta virosa*, чем окончательно установлено его строение. К р-ру C_4H_9MgBr (из 6 *г* Mg и 34,2 *г* C_4H_9Br) в 150 *мл* абс. эфира при 0° добавляют 14 *г* акролеина в 50 *мл* эфира, обрабатывают р-ром NH_4Cl, извлекают эфиром $CH_2 = CH - CH(OH)C_4H_9$, выход 42%, т. кип. 60—63°/12 *мм*. Смесь полученного спирта с 50%-ным избытком PBr_3, 3 капли пиридина и 50 *мл* эфира нагревают до кипения 1 час, разлагают льдом, извлекают эфиром, выделяют два продукта: $BrCH_2CH = CHC_4H_9$, выход 7,5 *г*, т. кип. 58—65°/15 *мм*, и $CH_2 = CHCHBrC_4H_9$ выход 5,5 *г*, т. кип. 65—80°/15 *мм*. Из обоих бромидов с трифенилфосфином получают фосфониевую соль $(C_6H_5)_3P^+CH_2C{=}CHC_4H_9$, (II), выход 70%, т. пл. 156°. 10 *г* $HC \equiv CCH = CHCH_2OH$ в 200 *мл* эфира встряхивают со 100 *г* активной MnO_2 3 часа, отсасывают $Mn(OH)_2$ и перегонкой выделяют $HC \equiv CCH{=}CHCHO$ (III), выход 38% т. кип. 40° 12 *мм*. Динитрофенилгидразон взрывает при 150°. 8,8 *г* II суспендируют в 50 *мл* абс. эфира, добавляют 14 *мл* 1,2 н. р-ра LiC_4H_9, перемешивают 2 часа, добавляют 1,6 *г* III в 10 *мл* абс. эфира, через 1 час отсасывают р-ритель, I перемешивают с новой порцией эфира 2 часа. Собранные фильтраты промывают и выделяют разгонкой $HC \equiv C{=}(CH = CH)_3C_4H_9$ (IV), выход 60%, т. кип. (т-ра бани) 65—70°/0,02 *мм*. К 1,19 *г*, IV, 3 *г* $HOCH_2CH_2CH_2C \equiv CH$ в 100 *мл* CH_3OH добавляют р-р 10 *г* Cu_2Cl_2, 30 *г* NH_4Cl, 0,5 *мл* HCl (к-ты) в 75 *мл* воды встряхивают 3 часа с O_2, экстрагируют эфиром, отгоняют эфир, остаток хроматографируют на Al_2O_3. Петр. эфиром вымывают $[H_9C_4(CH{=}CH)_3C \equiv C]_2$ (V), т. пл. 81° (из петр. эф.). Колонку промывают смесью петр. эфира и C_6H_6 (1 : 1), и идентичные по УФ-спектру зоны вымывают эфиром; из жирной вытяжки получают *транс*-I, выход 1,5 *г* (сырого), т. пл. 67,5—68,5° (из петр. эф.). Даны ИК-спектры I, IV, V. Сообщение XI см. РЖХим, 1956, 75073. Н. Г.

78256. Полиацетиленовые соединения. Сообщение XIII. К строению фенилтриниднена из видов *Coreopsis*. Больман (Polyacetylenverbindungen. XIII Mitteilung: zur Konstitution des Phenyl-triin-diens aus *Coreopsis*-Arten. Bohlmann Ferdinand), Chem. Ber., 1955, 88, № 11, 1755—1761 (нем.)

Для выяснения строения фенилполиина (I), выделенного из различных видов *Coreopsis*, синтезирован *транс-транс*-1-фенилундекатриин-1,3,5-диен-7,9 (II). Из сравнения свойств I и II сделан вывод, что I представляет собой, вероятно, моно- или ди-*цис*-изомер II. 23,4 *г* 1-фенилбутин-2-диола-1,4 превращают в дихлорид, из которого действием $NaNH_2$ в жидком NH_3 получают фенилдиацетилен (III), выход 85%, УФ-спектр $\lambda_{макс}$ 219, 231, 242, 254, 268, 283 *mμ* (ε 36 600, 3400, 7600, 17 200, 26 700, 20 500). К 15 *г* III и 25 *г* пентен-4-ин-3-ола-1 в 500 *мл* CH_3OH и 200 *мл* ацетона прибавляют 50 *г* Cu_2Cl_2 150 *г* NH_4Cl и 5 *мл* HCl (к-ты) в 500 *мл* воды, одновременно пропуская ток пузырьков O_2 в течение 12 час., затем пропускают O_2 еще 3 часа, экстрагируют эфиром, испаряют, остаток обрабатывают $CHCl_3$, испаряют, растворяют в 50 *мл* C_6H_6 и хроматографируют на Al_2O_3, выделяя 1-фенилнонатриин-1,3,5-ен-7-ол-9 (IV), выход 5,5 *г*, т. пл. 103° (из эф.-петр. эф.), ИК-спектр OH 3300, $C \equiv C$ 2210, $-CH = CH-$ 947, C_6H_5 753, 638 $см^{-1}$, УФ-спектр 223, 234,5, 256, 261, 275,5, 291, 309,5, 331, 355 *mμ* (ε 33 300, 35 800, 70 000, 66 800, 14 000, 24 100, 32 400, 22 500). Окислением 4 *г* IV при помощи 40 *г* MnO_2 в эфире (4 часа) получен 1-фенилнонатриин-1,3,5-ен-7-аль-9 (V), выход 53%, т. пл. 75° (из петр. эф.). 50 *мг* V в 5 *мл* петр. эфира прибавляют к C_2H_5MgBr в 20 *мл* эфира (из 5 *г* C_2H_5Br), через 3 мин. разлагают р-ром NH_4Cl, выделяют неочищ. продукт р-ции (карбинол), который дегидратируют *n*-толуолсульфокислотой в C_6H_6 (10 *мл* насыщ. р-ра) в течение 5 мин. Р-р нейтрализуют, упаривают, остаток хроматографируют на Al_2O_3, выделяя II, выход 60%. II получен также р-цией V с $(C_6H_5)_3P{-}CHCH_3$ (выход 5%). В последнем опыте, наряду с кристаллич. II, т. пл. 64° (из петр. эф.), ИК-спектр $C \equiv C$ 2200, 2180, $(CH = CH)_2$ 978, C_6H_5 1960, 1885, 1815, 755, 695 $см^{-1}$, образуется смесь жидких изомеров, в ИК-спектре которой дополнительно имеется линия 743 $см^{-1}$, приписываемая *цис*-конфигурации. Эта же линия есть в спектре I. Кроме того, ИК-спектры I и II отчетливо различаются в области 10—15 μ; в I имеется линия между 10 и 11 μ, также приписываемая *цис*-конфигурации. УФ-спектр II $\lambda_{макс}$ 279, 298, 311, 324, 332, 347, 373,5 *mμ*, отличается от УФ-спектра I. Из полученных результатов следует, что I является 7,9-ди-*цис*- или 7-моно-*цис*-изомером II. Из II и малеинового ангидрида (VI) получен аддукт (VII), который по т. пл. 173° (из бзл.-петр. эф.) и УФ-спектру $\lambda_{макс}$ 241, 253, 276, 293, 312, 333,5 отличается от аддукта I и II. Приведены кривые УФ-спектров IV, V, II. VII в эфире и ИК-спектра V в CCl_4. А. Ф.

78257. Сантонин и родственные соединения. V. Ацетолиз 5-бром-3-кето-8-метил-Δ^4-октагидронафталина. Янагита, Ямакава (Santonin and related compounds. V. Acetolysis of 5-bromo-3-keto-9-methyl-Δ^4-octahydronaphthalene. Yanagita Masaiti, Yamakawa Koji), J. Organ. Chem., 1955, 20, № 11, 1473—1481 (англ.)

Ацетолиз 5-бром-3-кето-9-метил Δ^4-октагидронафталина (I) кипячением (4 часа) с CH_3COOK в р-ре лед. CH_3COOH приводит не к соответствующему 5-ацетоксикетону, а к 3-кето-9-метил-$\Delta^{4,5}$-гексагидронафталину (II) (образует три 2,4-динитрофенилгидразона (ДНФГ): т. пл. 198—200° (из сп.), 193—195° (из сп.) и 180—183° (из сп.), две последние модификации легко превращаются в более устойчивую первую), 2,3-дикето-9-метил-Δ^4-октагидронафталину (III); глиоксим, т. пл. 218—220° (из сп.), и очень незначительному кол-ву 3-кето-9-метил-Δ^4-гексагидронафталина (IV); ДНФГ, т. пл. 133—135° (из сп.). Образование III свидетельствует, по-видимому, о том, что ацетолиз протекает через 2-ацетоксикетон (V). Гидролиз продуктов ацетолиза (после отделения III) р-ром KOH в CH_3OH приводит, кроме II, к 3,5-дикето-9-метилдекалину (VI); *бис*-ДНФГ, т. пл. 252—254° (из хлф.-сп. или хлф.-бзл.). При обработке продуктов ацетолиза HCl в CH_3OH VI не образуется. Кипячение I с CH_3OH или HCl в CH_3OH приводит к III и незначительному кол-ву VI. Строение III подтверждено получением его из 2-ацетокси-*транс*-9-метилдекалона-3 (VII) бромированием последнего в $CHCl_3$ с последующим дегидробромированием (кипячение 20 мин. с γ-коллидином в атмосфере N_2) и обработкой водно-метанольным р-ром KOH; при этом наряду с III, т. пл. 145—146,5° (из сп.),

XUM

образуется 2-метил-2-карбокси-метилциклогексилиден-1-уксусная к-та, т. пл. 196° (из этилацетата), которая после гидрирования над Pd/C превращается в 1-метил-*транс*-циклогексан-1,2-диуксусную к-ту, т. пл. 195—196° (из этилацетата), полученную также с 67%-ным выходом при окислении **VII** 30%-ной H_2O_2 в метанольном р-ре KOH. **I** и **VII** получены по ранее описанному методу (РЖХим, 1955, 431), т. кип. **VII** 135—143°/5 *мм*, при стоянии из **VII** выделяется незначительное кол-во кристаллов с т. пл. 140° (из сп.); семикарбазон **VI**, т. пл. 187—190° (из сп.). Авторы считают, что образование **IV** и **III** при ацетолизе **I** протекает в обоих случаях через промежуточное образование циклопропанового соединения (A), которое превращается далее в

II и **III** по приведенному механизму. Приведены УФ-спектры **II** — **IV** и **VI**.

Сообщение IV см. РЖХим, 1956, 32651. Л. Х.

78258. Синтез изомера дигидросантонина. Датт, Датта (Synthesis of an isomer of dihydrosantonin. Dutt Pranbandhu, Dutta Phanindra Chandra), Chemistry and Industry, 1956, № 4, 99 (англ.)

Метиловый эфир ненасыщ. к-ты (**I**), описанный ранее (РЖХим, 1956, 25835), превращен в енолацетат (т. кип. 150—155°/0,2 *мм*) и последний окислен мононадфталевой к-той в эфирном р-ре на холоду до кетоэфира (**II**), строение которого установлено на основании ИК-спектра. $\lambda_{макс}$ 245 *мμ*, $\lg\varepsilon = 3,9$. После кипячения **II** с K_2CO_3 в CH_3OH получен лактон с т. пл. 134—136° (ИК-спектр: 5,7; 6,0 μ). Бромированием и дегидрогалогенированием он превращен в сантонин D, т. пл. 190°. 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 196—197° (ссылку см. выше) идентичен с полученным из ненасыщ. кетокислоты, т. пл. 125° (РЖХим, 1956, 25836). В. Т.

78259. Таутомерия кольцо-кольцо при некоторых реакциях расщепления маррубиина. Коккер, Эдуард, Холли, Уилер (Ring-ring tautomerism in some degradation reactions of marrubiin. Cocker Wesley, Edward, J. T., Holley T. F., Wheeler D. M. S.), Chemistry and Industry, 1955, № 46, 1484—1485 (англ.)

Окисление кетолактонокислоты $C_{17}H_{24}O_5$ (**I**), полученной из маррубиина (РЖХим, 1954, 49764; 1955, 40286; 1956, 19395) перманганатом в условиях Гиджи (РЖХим, 1954, 19883) с последующей обработкой р-ра SO_2, дает к-ту $C_{17}H_{24}O_6$ (**II**), т. пл. 205°, $[\alpha]^{20}D$ +101° (*c* 0,8; хлф.), метиловый эфир (**II**, CH_2N_2), т. пл. 109°. При обработке **II** HCl (к-та) образуется кетодилактон $C_{17}H_{22}O_5$ (**III**), т. пл. 214°, $[\alpha]^{21}D$ +46,5° (*c* 2,1; хлф.); оксим, т. пл. 265°; $[\alpha]^{19}D$ —21,5° (*c* 0,5; хлф.); строение **III** подтверждено ИК-спектром. При нагревании со щелочами **II** теряет свободную COOH-группу, образуя оксикетобутанолид (**IV**), т. пл. 162°, $[\alpha]^{17}D$ —92° (*c* 1,3; сп.); оксим, т. пл. 225°, $[\alpha]^{19}D$ —178,8° (*c* 0,6; хлф.); является ли **IV** продуктом декарбоксилирования **II** или таутомерной формы иона (**IIa**), не выяснено. Восстановление **IV** над Pt (из PtO_2) дает диол, т. пл. 199°, $[\alpha]^{18}D$ —23,4° (*c* 1,58; хлф.), дает только моноацетат, т. пл. 138°, $[\alpha]^{16}D$ —51,3° (*c* 0,56; хлф.). **III** получен также непосредственно из смеси после окисления **I** подкислением HCl (к-та) по Гиджи (см. ссылку выше) и, очевидно, идентичен в-ву *A*, для которого автор ошибочно принял брутто-формулу $C_{14}H_{20}O_5$. **IV** получен также при действии щелочей на **III** и идентичен в-ву *B* Гиджи, ошибочно принятому за $C_{13}H_{22}O_3$. Конфигурация в-в дана предположительно. Л. Я.

78260. О природных дубильных веществах. Сообщение XX. О поведении и роли гексаоксидифеновой кислоты в дубильных экстрактах. Шмидт, Демлер (Über das Verhalten und die Rolle der Hexaoxydiphensäure in Gerbextrakten. XX. Mitteilung über natürliche Gerbstoffe. Schmidt Otto Th., Demmler Kurt), Liebigs Ann. Chem., 1954, **587**, № 1, 75—80 (нем.)

Исследован ряд экстрактов эллаговых дубильных в-в с целью выяснения встречается ли в них в свободном состоянии 2,3,4,2′, 3′, 4′-гексаоксидифенилдикарбоновая-6,6′ к-та (**I**). Для этого изучены бумажные хроматограммы водн., метанольных и ацетонных экстрактов миробалана (плоды растений из рода *Terminalia* (**II**), диви-диви (плоды *Caesalpinia Coriaria* Willd(**III**), альгаробиллы (семена *Prosopis pallide*) (**IV**), валонеи (чашечек желудей левантского дуба) (**V**), дубовой и еловой коры и молодых побегов каштана. Хроматограммы проявлялись смесью *н*-C_4H_9OH, CH_3COOH, воды и $(CH_2OH)_2$, затем высушивались и рассматривались в УФ-свете. Присутствие **I** обнаруживалось по светло-голубой флуоресценции пятна на бумаге, которая после окуривания NH_3 переходит в желто-зеленую, а через несколько дней в видимом свете цвет пятна становится коричневым (чувствительность р-ции 10 γ). Не обнаружена **I** в экстрактах дубовой и еловой коры, побегов каштана и **IV**. Нахождение **I** в экстрактах **III** и **V** строго доказать не удалось. Отчетливо установлено присутствие **I** в водн. и иногда в метанольных экстрактах **II**. Устойчивость **I** в этих экстрактах ограничена: через 4 дня после приготовления в метанольном экстракте **II** уже нельзя доказать ее присутствия. При прибавлении к водн. экстракту **II** равного объема 2н. HCl **I** не обнаруживается уже через 5 мин. Для выяснения происхождения **I** в экстрактах сравнивались водн., метанольные и ацетонные экстракты неочищ. и освобожденного от ферментов **II**. Ацетонные экстракты не содержали **I** и эллаговая к-та (**VI**) не выпадала из них даже через 14 дней, в то время как в свободных от ферментов метанольных экстрактах **II** легкий осадок **VI** показывается через 5 дней. В водн. экстрактах неочищ. **II** обнаружено присутствие **I** и обильный осадок **VI** появляется уже через 24 часа, что указывает на ферментативное расщепление эллаговых дубильных в-в как на причину появления **I** и образования и осаждения **VI**. Это доказывается также тем, что после прибавления к свободному от ферментов водн. экстракту **II** равного объема 1%-ного водн. р-ра танназы через 8 час. в нем обнаруживается **I**, а через 24 часа выпадает осадок **VI**. На процесс осаждения **VI** из дубильных экстрактов решающее влияние оказывают ферментативное и гидролитич. расщепление дубителей и «пептизация» **VI** р-рителем. Авторы полагают, что эллаговые дубильные в-ва — корилагин (**VII**) и хебулаговая к-та (**VIII**) образуются в природе путем взаимодействия глюкозы с **VI**, приводящего к гексаоксидифеноилглюкозе и что при этом не происходит предварительного образования свободной **I**, а в поли- и олигогаллоилглюкозах при действии дегидразы **I** возникает только из тех молекул галловой к-ты, которые связаны с остатком сахара. Эта гипотеза подтверждается тем, что в **VII** и **VIII** молекула **I** присоединена к 3,6-положениям глюкозы, т. е. к тем OH-группам сахара, с которыми в хебулиновой к-те (**IX**) связаны две мо-

лекулы галловой к-ты. Вероятно, что **VIII** возникает из **IX** посредством ферментативного дегидрирования. Для приготовления экстрактов 3 *г* дубильного в-ва встряхивают 20 час. с 10 *мл* р-рителя. Сообщение XIX см. РЖХим, 1956, 58206. В. А.

78261. О природных дубильных веществах. Сообщение XXI. Бревифолин и бревифолинкарбоновая кислота. Шмидт, Бернауэр (Brevifolin und Brevifolincarbonsäure. XXI. Mitteilung über natürliche Gerbstoffe. Schmidt Otto Th. von, Bernauer Karl), Liebigs Ann. Chem., 1954, **588**, № 3, 211—230 (нем.)

Из альгаробиллы (плоды растения *Caesalpinia brevifolia* сем. мотыльковых) фракционированной экстракцией при различных pH получены фенольная и кислотная фракции, которые разделялись методом противоточного распределения. Присутствие хебулаговой к-ты и корилагина в альгаробилле не обнаружено, но из фенольной фракции методом противоточного распределения выделено неизвестное ранее дубильное в-во — бревилагин (**I**), $[\alpha]_D$ +146,6° (*c* 2; сп.). При гидролизе **I** получены эллаговая к-та, глюкоза и бревифолинкарбоновая к-та (**II**), которая была также изолирована методом противоточного распределения из кислотной фракции альгаробиллы. **II** образует 2,4-динитрофенилгидразон и при действии CH_2N_2 переходит в метиловый эфир триметилбревифолинкарбоновой к-ты (**III**). При нагревании в воде, 2 н. H_2SO_4 или в диметиланилине **II** отщепляет CO_2 и дает новое в-во — бревифолин

II—VI, X, XII, XIV VII, VIII, XV—XVIII

II R=H, R′=CH(COOH), R″=O; **III** R=CH_3, R′=CH($COOCH_3$), R″=O; **IV** R=H, R′=H_2, R″=O; **V** R=CH_3; R′=H_2 R″=O; **VI** R=CH_3CO, R′=H_2, R″=O; **VII** R=CH_3, R′=COOH; **VIII** R=CH_3, R′=$COOCH_3$; **X** R=H, R′=CHC_6H_5, R″=O; **XII** R=CH_3, R′=H_2, R″=NH; **XIV** R=$C_6H_5CH_2$, R′=H_2, R″=O; **XV** R=C_7H_7, R′=COOH; **XVI** R=H, R′=COOH; **XVII** R=R′=H; **XVIII** R=CH_3, R′=H

(**IV**), которое можно также изолировать прямо из ацетонного экстракта альгаробиллы. Так как с CH_2N_2 **I** образует триметилбревифолин (**V**), с $(CH_3CO)_2O$ в присутствии C_5H_5N — триацетилбревифолин (**VI**), а с $FeCl_3$ дает зеленовато-синее окрашивание, то в нем должны быть три стоящие рядом фенольные OH-группы. При нагревании с водн. щелочью **V** переходит в р-р и осаждается из него только при подкислении, при действии $(CH_3)_2SO_4$ и щелочи он образует тетраметилбревифолевую к-ту (**VII**), которая с CH_2N_2 дает метиловый эфир **VII** (**VIII**). Следовательно, молекула **IV** содержит лактонное кольцо. При длительном нагревании с разб. HCl **VII** превращается в **V**, что указывает на присутствие в **VII** группировки простого эфира енола, а в **V** — енолактонной группировки. **V** и **VII** образуют один и тот же 2,4-динитрофенилгидразон. При окислении щел. $K_3Fe(CN)_6$ (Haworth Robert D., de Silva Leslie B., J. Chem. Soc., 1951, 3511) **V** дает ангидрид 3,4,5-триметоксифталевой к-ты (**IX**), при окислении $KMnO_4$ образует $(CH_2COOH)_2$, а **VII** не гидрируется с $Pd/BaSO_4$, **IV** реагирует с C_6H_5CHO, давая бензальбревифолин (**X**). Показано, что кетогруппа **IV** расположена в α-положении к енольной группе (у C_{10}). Для доказательства этого из **V** был приготовлен амид (**XI**), который, однако, не удалось превратить в хиноксалиновое производное. **XI** также не присоединял Br_2 и с *n*-нитрофенилгидразином вместо ожидаемого озазона дал *n*-нитрофенилгидразон лактама (**XII**-лактам). Присутствие α-дикетонной группировки в **IV** удалось установить окислением **V** щел. H_2O_2, которое привело к α-(2-карбокси-4,5,6-триметоксифенил)-глутаровой к-те (**XIII**). Чтобы окончательно доказать, что COOH-группа в **IV** находится в ароматич. кольце, **IV** был переведен в трибензиловый эфир **IV** (**XIV**), который действием $(CH_3)_2SO_4$ и щелочи переведен в трибензилметилбревифолевую к-ту (**XV**). При гидролизе **XV** получена метилбревифолевая к-та (**XVI**), из которой получен продукт декарбоксилирования (**XVII**). Действием CH_2N_2 **XVII** переведен в триметильное производное (**XVIII**), которое при окислении щел. $K_3Fe(CN)_6$ гладко образовало 2,3,4-триметоксибензойную к-ту (**XIX**). **XVIII** дает 2,4-динитрофенилгидразон, а в сильнокислой среде дает озазон соответствующего дикетона. Строение **II** как β-кетокарбоновой к-ты предположено на основании большой ее способности к декарбоксилированию. Оптич. инактивность **II** авторы объясняют близостью асимметрич. C-атома к кетогруппе у C_{10} вследствие чего имеет место енолизация, вызывающая быструю рацемизацию активных форм. Размолотые высушенные стручки альгаробиллы (500 *г*) экстрагируют безводн. ацетоном 2—3 дня в аппарате Сокслета при 150 *мм* и т-ре бани 40°. Экстракт высушивают и экстрагируют 7 дней сухим этилацетатом при 40° (90 *мм*), новый экстракт растворяют в 600 *мл* воды, доводят р-цию р-ра до pH 5,8 и 14 дней экстрагируют этилацетатом при 30° (80 *мм*), прибавляют разб. HCl до pH 2,7 и экстрагируют еще 3 недели. Экстракт (25—30 *г*) подвергают противоточному распределению между равными объемами этилацетата и воды (13 фракций). Из фракций 6—11 получают кристаллогидрат **II**, выход 150 *мг* (из 20 *г* кислотного экстракта). Безводн. **II** очень гигроскопична, не имеет определенной т-ры плавления, растворяется в $C_6H_5NH_2$ с красным окрашиванием, при хроматографировании на бумаге образует двойное пятно (R_f 0,49 и 0,58), с Al^{3+} и Ni^{2+} дает желтый лак. Р-р 27 *мг* **II** в 2 *мл* воды нагревают 7 дней при 80° (контроль хроматографированием на бумаге), осадок растворяют в ацетоне, обрабатывают CH_2N_2 и получают **V**. Аналогичная р-ция с 61,5 *мг* **II** при 100° закончилась через 114 час.; выход неочищ. **IV** 49,0 *мг*. Декарбоксилирование **II** в 1 н. H_2SO_4 (кипячение) заканчивается через 3 часа; намного быстрее проходит процесс в $C_6H_5NH_2$ или $C_6H_5N(CH_3)_2$. Р-р безводн. **II** в CH_3OH обрабатывают CH_2N_2 и получают **III**, т. пл. 164° (из CH_3OH). 500 *г* измельченной альгаробиллы замешивают с водн. ацетоном в тестообразную массу, оставляют стоять 3 часа и перколируют ацетоном. Экстракт нагревают с 1 *л* воды 70 час. при 100°, фильтруют горячим и остаток высушивают при 100°. Этот продукт 80 час. экстрагируют спиртом в аппарате Сокслета, многократно меняя р-ритель и после охлаждения получают осадок, который снова экстрагируют спиртом в аппарате Сокслета; горячий р-р отфильтровывают от кристаллов и после 2 дней стояния фильтрата получают из него **IV**, выход 10,5 *г*. **IV** не имеет определенной т-ры плавления, из 90%-ного CH_3OH кристаллизуется в виде тригидрата и с небольшим кол-вом C_5H_5N легко образует продукт присоединения (микрореакция). 7,5 *г* **IV** обрабатывают эфирным р-ром CH_2N_2, оставляют на 20 час. при 0°, осадок отфильтровывают и снова обрабатывают CH_2N_2, фильтруют, остаток экстрагируют CH_3OH в аппарате Сокслета и из р-ра получают **V**, выход 80%, т. пл. 213—214°. 1 *г* **V** нагревают с 20 *мл* 1 н. KOH и полученный р-р обрабатывают избытком $(CH_3)_2SO_4$ сначала при ~20°, а затем при 50° (до нейтр. р-ции), получают **VII**, выход 0,5 *г*, т. пл. 150—151° (из воды). **VII** обрабатывают эфирным р-ром CH_2N_2 и получают **VIII**, т. пл. 96—97° (из циклогексана). 100 *мг* **IV** нагревают с 5 *мл* $(CH_3CO)_2O$, прибавляют 0,2 *мл* C_5H_5N, р-р оставляют на 45 час. в эксикаторе (H_2SO_4, KOH), и получают **VI**, выход 85 *мг*, т. пл. 321° (из лед. CH_3COOH). К р-ру 42 *мг* **VII** в 5 *мл* горячей воды прибавляют 1 *мл* конц. HCl, нагревают 16 час. при 100° и получают **V**, выход 28 *мг*. 2,4-динитрофенилгидразон **V**, т. разл. 302—304° (из диоксана). К нагретому до 80—90° р-ру 35 *г* KOH в 1,5 *л* воды при перемешивании прибавляют 1 *г* **V** и 200 *г* $K_3Fe(CN)_6$, через 14, 24 и 38 час. к смеси приба-

вляют по 35 *г* KOH и по 200 *г* $K_3Fe(CN)_6$, перемешивают смесь еще 34 часа при 80—90°, размешивают с 1 *л* воды, фильтруют, осадок вновь обрабатывают 500 *мл* воды, фильтрат объединяют, подкисляют 200 *мл* 50%-ной H_2SO_4 и нагревают 8 час. при 100°. Охлажд. смесь насыщают эфиром, оставляют на 8 час. при 0°, фильтруют и фильтрат 42 часа экстрагируют эфиром. Экстракт растворяют в небольшом кол-ве CH_3OH, отгоняют р-ритель, возгоняют при 150—160°/0,6 *мм* и получают **IX**, выход 520 *мг*, т. пл. 144—145° (из эф.). Смесь 1 *г* **V** и 200 *мл* 0,1 н. $KMnO_4$ нагревают при 100° и затем прибавляют твердый $KMnO_4$, получают $(CH_2COOH)_2$. В смесь 550 *мг* **IV**, 100 *мл* абс. CH_3OH и 5 *мл* C_6H_5CHO 10 мин. пропускают сухой HCl (газ), затем кипятят ее 6,5 часа, разбавляют 50 *мл* CH_3OH, нагревают, фильтруют горячей и в остатке получают **X**. Из фильтрата при 0° получают еще некоторое кол-во **X**; в-во не имеет определенной т-ры плавления, при хранении поглощает влагу. Смесь 800 *мг* **V** и 100 *мл* CH_3OH, насыщ. NH_3-газом при —10°, в запаянной трубке оставляют на 4 дня при ~20°, получают **XI**; в-во не имеет определенной т-ры плавления. К р-ру 104 *мг* **XI** и 119 *мг* *п*-нитрофенилгидразина в 10 *мл* спирта прибавляют 2 капли лед. CH_3COOH, кипятят смесь 1,5 часа и после охлаждения получают *п*-нитрофенилгидразон **XII**, выход 110 *мг*, т. разл. >270° (из сп.). 710 *мг* **V** растворяют при нагревании в 10 *мл* 1 н. KOH, охлаждают, прибавляют 2 *мл* 30%-ной H_2O_2 и нагревают до начала выделения O_2. Порциями по 2 *мл* за 100 мин. прибавляют всего 12 *мл* H_2O_2 (периодически нагревая). Затем р-р подкисляют конц. H_2SO_4 и 24 часа экстрагируют эфиром и получают **XIII**, выход 69%, т. пл. 160—161° (из эф.-петр. эф. или эф.). **XIII** обрабатывают эфирным р-ром CH_2N_2 и получают триметиловый эфир **XIII**, т. кип. 190—200°/0,1 *мм*. 4 *г* сухого **IV**, 16 *г* безводн. K_2CO_3, 0,8 *г* чистого KJ, 120 *мл* ацетофенона и 16 *мл* $C_6H_5CH_2Cl$ помещают в нагретую до 145—150° колбу и перемешивают 10 час., фильтруют в горячем состоянии, промывают остаток ацетофеноном и фильтрат упаривают при 120—130° в вакууме. Остаток растирают до наступления кристаллизации с петр. эфиром, получают немного **XIV**. Нерастворившийся в эфире остаток кипятят с небольшим кол-вом спирта, фильтруют, получают **XIV**, выход 3—4 *г*, т. пл. 172—174° (из сп.). 4 *г* **XIV** растворяют при нагревании в р-ре 25 *г* KOH в 500 *мл* воды, охлаждают до 20°, прибавляют 60 *мл* $(CH_3)_2SO_4$ и смесь перемешивают до кислой р-ции. Затем прибавляют 40 *г* KOH и 50 *мл* воды и смесь при перемешивании кипятят 6 час. в токе N_2. По охлаждении отделяют K-соль **XV**, суспендируют в небольшом кол-ве воды, подкисляют 20 *мл* 2 н. H_2SO_4, нагревают при 80° с 300 *мл* $(C_3H_7)_2O$, упаривают до объема ~200 *мл* и р-р 7 раз встряхивают с Al_2O_3 (порции по 10 *г*). Адсорбент сушат 10 мин. при 100° и затем экстрагируют 50 час. CH_3OH в аппарате Сокслета и получают **XV**, выход 2,6 *г*, т. пл. 138—139° (из $(C_3H_7)_2O$). Р-р 3 *г* в 25 *мл* абс. CH_3OH гидрируют над Pd (из 112 *мг* $PdCl_2$) получают **XVI**, т. пл. 194° (разл.). Р-р продукта гидрирования 9 *г* **XV** в 135 *мл* CH_3OH разделяют на 9 порций и каждую декарбоксилируют отдельно. Р-ритель отгоняют, к остатку прибавляют 10 *мл* $C_6H_5N(CH_3)_2$ и небольшое кол-во Cu-порошка, смесь нагревают 20 мин. при 180° в токе N_2, затем встряхивают с 100 *мл* 2 н. H_2SO_4, фильтруют и экстрагируют эфиром. Р-ритель отгоняют, остаток возгоняют в вакууме и (из 9 опытов) получают 1,64 *г* **XVII**, после кристаллизации из C_3H_7OH, выход 27,7%, т. пл. 211—212° (испр.). Р-р 1 *г* **XVII** в 50 *мл* CH_3OH обрабатывают эфирным р-ром CH_2N_2 и получают **XVIII** в виде некристаллизующегося масла; 2,4-динитрофенилгидразон **XVIII**, т. пл. 150° (испр.). К смеси **XVIII** и 2,4-динитрофенилгидразина в спирте прибавляют 5 *мл* конц. HCl, кипятят 9 час. и получают 2,4-динитрофенилозазон дикетона, образовавшегося при омылении **XVIII**, выход 50 *мг*, т. пл. 215—217° (из $C_5H_{11}OH$). Из 1 *г* **XVII** получают **XVIII**, окисляют его $K_3Fe(CN)_6$, как описано выше, продукт р-ции возгоняют в вакууме и получают **XIX**, выход 153 *мг*, т. пл. 98—99° (из воды).

В. А.

78262. О природных дубильных веществах. XXII. Синтез триметилового эфира бревифолина. Бернауэр, Шмидт (Die Synthese des Brevifolin-trimethyläthers. XXII. Mitteilung über natürliche Gerbstoffe. Bernauer Karl, Schmidt Otto Th.), Liebigs Ann. Chem., 1955, **591**, № 3, 153—155 (нем.)

Описан синтез триметилового эфира бревифолина (**I**), подтвердивший предположенную для него ф-лу. Соль диазония, приготовленную из метилового эфира 2-амино-3,4,5-триметоксибензойной к-ты (**II**), обрабатывают в среде HCl метиловым эфиром енола циклопентандиона-1,2 (**III**) в присутствии $(CH_3COO)_2Cu$, причем происходит присоединение соли диазония к двойной связи **III** с одновременным выделением N_2 и с последующим отщеплением HCl, гидролизом сложноэфирной и енолэфирной группировок и замыканием лактонного кольца; сразу образуется **I**. Попытки получить **I** из метилового эфира триметилового эфира бромгалловой к-ты (**IV**) и 3-хлорциклопентандиона-1,2 по р-ции Ульманна или взаимодействием **IV** с K-или Na-солью диэтилового эфира циклопентандион-4,5-дикарбоновой-1,3 к-ты были безуспешны. К р-ру 8 *г* хлоргидрата **II** в 200 *мл* 2 н. HCl прибавляют 200 *г* льда и диазотируют 3%-ным р-ром $NaNO_2$, избегая избытка $NaNO_2$. Затем прибавляют 16 *г* CH_3COONa, 2 *г* $(CH_3COO)_2Cu$ и 3,5 *г* **III** (Hamburg A. M., Monatsh. Chem., 1898, **19**, 600) и смесь оставляют при 35° на 50 час. Выделяющиеся кристаллы **I** промывают CH_3OH, а из водн. фильтрата через 4 дня (при ~20°) выделяют еще небольшое кол-во **I**. Полученный **I** (1,2 *г*) растворяют в 100 *мл* горячего 2 н. р-ра KOH, обрабатывают активированным углем и подкисляют, т. пл. 213—214° (из бзл. с карборафином и из CH_3OH с карборафином), 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 302—304° (разл.).

В. А.

78263. Строение альпинона. Грипенберг, Хонканен, Силандер (The structure of alpinone. Gripenberg Jarl, Honkanen Erkki, Silander Kaj), Acta chem. scand., 1956, **10**, № 3, 393—396 (англ.)

Установлено, что содержащееся в семенах *Alpinia japonica* Mig наряду с альпиноном (**I**) в-во $C_{18}H_{16}O_6$ (**II**) (см. РЖХим, 1956, 19398) является 3-ацетатом **I**. Синтезирован 3-окси-5,7-диметокси-2-метилфлаванон (**III**). Семена *A. japonica* экстрагируют 6 час. петр. эфиром с т. кип. 40—60°. После удаления р-рителя отгоняют с паром летучие в-ва. Дробной кристаллизацией высушенного остатка из толуола выделяют **I**, т. пл. 179—180°, $[\alpha]^{20}D$ +91° (*c* 3,46; C_5H_5N); —12° (*c* 2.64; хлф.), дибензоат, т. пл. 208—210°, *Rf* 0,42 (лигр. вода: CH_3OH, 100 : 50 : 1), и **II**, *Rf* 0,76. 330 *мг* **II** кипятят 1 час в атмосфере N_2 с 9 *мл* HJ в 1,5 *мл* абс. спирта, добавляют воду и получают **I**, аналогичные результаты получены при гидролизе HCl и 42%-ной H_2SO_4. К 18,1 *г* $C_6H_3(OCH_3)_3$ и 19,5 *г* $C_6H_5CH=CHCOCl$ в 100 *мл* $C_6H_5NO_2$ добавляют 14 *г* $AlCl_3$ (2 часа при 0°, 3 часа при 20°). Отфильтрованный осадок промывают безводн. эфиром и осторожно вносят в HCl (к-ту) при 0°. Получают 2′,4′,6′-триметокси-β-метилхалкон (**IV**), выход 50%, т. пл. 127—128° (из CH_3OH). К 15,6 *г* **IV** в 100 *мл* безводн. C_6H_6 добавляют 14,5 *г* $AlBr_3$ в 100 *мл* C_6H_6 (прибавление 30 мин.; 100°, 2 часа). После отгонки р-рителя в вакууме остаток обрабатывают HCl (к-той) (0°). Выход 2′-окси-4′,6′-диметокси-β-метилхалкона (**V**) 81%, т. пл. 75—77° (из CH_3OH). **V** кипячением с $(CH_3CO)_2O$ в C_5H_5N или в присутствии безводн. CH_3COONa превращают в ацетат, т. пл. 87—88°. К 6,0 *г* **V** в 100 *мл* горячего спирта добавляют 50 *мл* 2 н. NaOH и выливают в 400 *мл* холодной воды. Через

ХИМ

24 часа осаждается 5,7-диметокси-2-метилфлаванон (**VI**), выход 85%, т. пл. 135—136°. 3,0 *г* **VI** в 50 *мл* лед. CH_3COOH нагревают с 4,7 *г* $(CH_3COO)_4Pb$ (85—90°, 3 часа) и выливают в 200 *мл* холодной воды. К полученному осадку в 100 *мл* спирта добавляют конц. HCl, нагревают в токе CO_2 (100°, 30 мин.) и выливают в 200 *мл* воды. Через 24 часа отфильтровывают **III**, выход 0,06 *г*, т. пл. 166—167° (из CH_3OH). Г. Ч.

78264. Красящие вещества коры сосны *Ponderosa*. Керт, Раманатхан, Венкатараман (The colouring matters of *Ponderosa* pine bark. Kurth E. F., Ramanathan V., Venkataraman K.), Current Sci., 1955, **24**, № 5, 157 (англ.)

Красящие в-ва (КВ) коры (т. пл. 275—285°) содержат 2% воска и кверцетин (**I**); метилированием остатка $(CH_3)_2SO_4 + K_2CO_3$ в ацетоне получены пентаметиловый эфир кверцетина (**II**) и пентаметиловый эфир нового флавона — пинокверцетина (**III**), т. пл. 164°. Хроматографированием КВ на целлюлозе выделен новый флавонол „пиномирицетин" (**IV**); гексацетат, т. пл. 228—230°; гексаметиловый эфир (**V**), т. пл. 178°. При непосредственном метилировании КВ получены **II**, **III** и **V**. Расщепление **III** и **V** сплавлением с щелочами приводит к 2-окси-4,6, ω-триметокси-5-метилацетофенону; кроме того, **III** дает вератровую к-ту, а **V**— триметилгалловую к-ту. Сделан вывод, что пинокверцетин представляет собой 6-метил-**I**, а **V** — 6-метилмирицетин (ср. РЖХим, 1955, 9505, 31539, 48933; 1956, 61536). Р. Т.

78265. Химия фумагиллина. III. Тарбелл, Гофман, Аль-Казими, Пейдж, Росс, Вогт, Уоргоц (The chemistry of fumagillin. III. Tarbell D. S., Hoffman P., Al-Kazimi H. R., Page G. A., Ross J. M., Vogt H. R., Wargotz B.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **77**, № 21, 5610—5617 (англ.)

Спирт $C_{16}H_{26}O_4$ (**I**), полученный омылением фумагиллина (**II**), гидрированием переводят в тетрагидропроизводное (**III**), изомеризующееся в карбонильное соединение при обработке 10%-ной H_2SO_4, HCl (к-той) и ионообменной смолой дауэкс-50. Образование изокапроновой к-ты при окислении **III** $KMnO_4$ и ацетона при озонировании **I** доказывает присутствие в **I** и **II** группы $-CCH_2-CH=C(CH_3)_2$. Обработка **I** и **III** CrO_3 в пиридине приводит к кетону $C_{16}H_{24}O_4$ (**IV**) и оксикетону $C_{16}H_{28}O_4$ (**V**). Наличие в последнем OH- и неконъюгированной CO-групп (обнаружено спектроскопически), а также образование $(C_6H_5)_3COH$ при взаимодействии **III** с $(C_6H_5)_3CCl$, свидетельствуют о присутствии в **III** вторичной и третичной OH-групп. **III** не изменяется при действии 10%-ного NaOH (при кипячении), $KMnO_4$ в р-ре Na_2CO_3 и $LiAlH_4$. **I** не дает твердых производных с α-нафтилизоцианатом, *n*-нитробензоилхлоридом, 3,5-динитробензоилхлоридом, *n*-фенилазобензоилхлоридом, 3-нитрофталевым ангидридом, 3,5-динитробензазидом, HNCO и CH_3SO_2Cl. Предположено, что изоспирт (**VI**), получаемый из **I** обработкой NaOH и дающий при окислении CrO_3 в пиридине кетон состава $C_{16}H_{24}O_4 \cdot {}^1/_2H_2O$ (**VII**), т. кип. 180—185° (1,5 *мм*), является смесью продуктов изомеризации и гидратации **I**, соотношение которых зависит от продолжительности взаимодействия и конц-ии NaOH. Гидрированием **II** и **VI** переводят соответственно в декагидрофумагиллин (**VIII**) и дигидроизоспирт (**IX**). Дигидроспирт (**X**), получаемый из **VIII** наряду с себациновой к-той (**XI**), а также гидрированием **I**, превращают обработкой NaOH в **IX**, а окислением CrO_3 — пиридином в оксикетон $C_{16}H_{26}O_4$ (**XII**). Установлено, что при взаимодействии **I**, **II** и **VIII** с H_2SO_4 в спирте происходит переэтерификация. При этом **VIII** дает этиловый эфир **XI** (**XIII**), **I** образует спирт (**XIV**), а **II** — кислое в-во $C_{26}H_{36}O_8 \cdot {}^1/_2 H_2O$ (**XV**) и нейтр. в-во $C_{28}H_{40}O_8 \cdot {}^1/_2 HO_2$ (**XVI**). Последнее превращают в **XV** обработкой 0,15 н. NaOH. **XV** и **XVI**, взаимодействуя с 0,4 н. NaOH, дают **XIV** и декатетраендиовую к-ту (**XVII**), а продукты гидрирования **XV** и **XVI** дают **XI** и **XIV**. Последний, по мнению авторов, является смесью продуктов гидратации и взаимодействия **I** со спиртом. Дегидрированием **III** с Se (300—330°, 8 час.) получены CH_3OH (переведен в CH_2O), в-ва фенольного характера и, возможно, 3,5-диметилбензофуран ($n^{27}D$ 1,5355; переведен в 3,5-диметил-2,3-дигидробензофуран (скелетный Ni, 2 *ат*, 48 час.), т. кип. 100—104° (24 *мм*, $n^{23}D$ 1,5269). Р-р 40 *г* неочищ. **II** (содержит 45% сахарозы, 42% **II**, 10% пеноудаляющих в-в и 3% других примесей) в 150 *мл* $CHCl_3$ упаривают досуха при ~20°, промывают 20 *мл* CH_3OH, перекристаллизовывают из CH_3OH, кипятят с эфиром. Смесь полученного кристаллич. продукта (10 *г*), 150 *мл* 0.2 н. NH_4OH и 150 *мл* $CHCl_3$ обрабатывают 1 н. HCl (до pH 4). Упарив, очищают, как описано выше, и получают **II**, выход 6,5 *г*, т. пл. 194—195° (из CH_3OH), $[\alpha]^{25}D$ −26,2° (*c* 4,5, сп.); метиловый эфир (0,5 *г* **II**, 25 *мл* CH_2Cl_2, эфир. р-р CH_2N_2, 1 час, 0°, выход 0,44 *г*), т. пл. 149—150° (из водн. CH_3OH после хроматографирования р-ра в C_6H_6 на нейтр. Al_2O_3). Смесь **II** и 0,3 н. NaOH (2 *экв*) нагревают 1 час при 100° в атмосфере N_2, экстрагируют эфиром, перегоняют при 10^{-2} *мм* и т-ре бани 120—130° и получают **I**, $[\alpha]^{25}D$ −46—59° (1—5%-ный р-р в сп.). Р-р 8,24 *г* **I** ($[\alpha]^{26}D$ −54°) в 50 *мл* спирта гидрируют при Pt; продукт хроматографируют (в петр. эф.) на Al_2O_3, смесью петр. эфира с эфиром вымывают **III**, выход 4,8 *г*, т. пл. 89—90°, $[\alpha]^{24}D$ −68,9°. Смесь 3,64 *г* **III** в 35 *мл* сухого пиридина и 1,5 *г* CrO_3 в 15 *мл* пиридина выдерживают 24 часа при ~20°; перегонкой продукта при $5 \cdot 10^{-4}$ *мм* и т-ре бани 81—84° получают **V**, выход 80%, $[\alpha]^{24}D$ −95,7° (*c* 3,85) и −128,5° (*c* 1,46; хлф.). Аналогичное окисление 5,4 *г* **I** ($[\alpha]D$ −52°) приводит к **IV**, выход 2,06 *г*, т. кип. 120—130° (т-ра бани)/ $/10^{-4}$ *мм*, $[\alpha]^{23}D$ −53,9° (*c* 0,96). Р-р 3,4 *г* **I** ($[\alpha]^{23}D$ −55,4°) в 30 *мл* спирта и 30 *мл* 10%-ного NaOH нагревают 3 часа при 100° в токе N_2, упаривают, экстрагируют эфиром, перегоняют продукт при 10^{-3} *мм* и т-ре бани 135—145° и получают **VI**, выход 70%, $[\alpha]^{22}D$ 10,6 (*c* 0,98), $[\alpha]^{26}D$ 7.4° (*c* 0,45). Обработкой **I** 20%-ным NaOH (8 час.) получают **VI** с $[\alpha]^{24}D$ 12,0° (*c* 3,4). Р-р 2,12 *г* **VI**, $[\alpha]^{22}D$ 10,6° (в сп.) в 25 *мл* спирта гидрируют с Pt и продукт хроматографируют в петр. эфире на Al_2O_3 и, смесью петр. эфира с эфиром и CH_3OH вымывают **IX**, выход 1,18 *г* (после перегонки при 10^{-4} *мм*), $[\alpha]D$ 18,4° (*c* 1,65). 10,1 *г* **II** в 250 *мл* спирта гидрируют при ~20° и 3,16 *ат* с Pt, продукт нагревают 1 час при 100° с р-ром 1,67 *г* NaOH в 250 *мл* воды и экстрагируют эфиром. Из водн. р-ра выделяют **XI**, выход 3,32 *г*, т. пл. 132—133°; а из эфир. р-ра —**X**, выход 5,98 *г* (неочищ.), т. кип. 125—130° (т-ра бани) / 10^{-2} *мм*, $[\alpha]D$ −24,1° (*c* 3,7). 7,23 *г* **I** ($[\alpha]D$ −49°) в 50 *мл* спирта гидрируют с Pt и продукт хроматографируют (в эф.) на Al_2O_3; эфиром вымывают **III**, выход 425 *мг*, т. пл. 88—89°, $[\alpha]^{27}D$ −66,6° (*c* 1,70); а вымыванием смесью спирта с эфиром и CH_3OH получают **X**, выход 5,11 *г*, т. кип. 123—128° (т-ра бани) / 10^{-2} *мм*, $[\alpha]^{27}D$ −32,3° (*c* 2,29). Окислением **X** CrO_3 и перегонкой продукта при $3 \cdot 10^{-4}$ *мм* и т-ре бани 137—143° получают **XII**, выход 65%, $[\alpha]^{24}D$ −19,1° (*c* 0,93). Р-р 2,53 *г* **I** ($[\alpha]^{25}D$ −50°) в 25 *мл* спирта и 25 *мл* 2 н. H_2SO_4 нагревают 2 часа при 100° в атмосфере N_2 и получают **XIV**, выход 1,41 *г* (неочищ.), т. кип. 150° (т-ра бани) / 10^{-3} *мм*, $[\alpha]^{24}D$ +1,9° (*c* 1,22). Аналогично из 20 *г* **II** получают **XVI**, выход 7,92 *г*, $[\alpha]^{26}D$ −26,5° (*c* 0,81), и **XV**, выход 11 *г*, $[\alpha]^{26}D$ −38,4° (*c* 0,29). Р-р 4,01 *г* **XVI** в 10 *мл* спирта обрабатывают 45 *мл* теплого 0,35 н. р-ра NaOH, экстрагируют смесью 15 *мл* спирта и 25 *мл* диоксана, кипятят 3 часа в атмосфере N_2 с 0,15 н. NaOH и выделяют **XV**, $[\alpha]^{26}D$ −27,0° (*c* 0,38). Смесь 4.17 *г* **XVI** с 8 *мл* спирт. р-ра 0,66 *г* NaOH нагревают в атмосфере N_2, через 0,5 часа, отгоняют р-ритель, добавляют 40 *мл* воды и нагревают 2 часа при 100°. После обычной обработки получают **XVII**, выход 69%, т. пл. 292—294°

XUM

(разл.), и **XIV**, выход 44%, т. кип. 130—135° (т-ра бани) / $2 \cdot 10^{-4}$ *мм*, $[\alpha]^{20}D$ —1,7° (*c* 4,34). Р-р 5 *г* **XV** в 5 *мл* спирта и 5 *мл* спирт. р-ра 0,84 *г* NaOH кипятят, 0,5 часа в атмосфере N_2, отогнав р-ритель, разбавляют 50 *мл* воды, нагревают 2,5 часа при 100° и выделяют **XVII**, выход 80%, и **XIV**, выход 45%, $[\alpha]^{26}D$ —5,4° (*c* 5,68), т. кип. 128—136° (т-ра бани) / $2 \cdot 10^{-4}$ *мм*·2,11 *г* **XVI** в 20 *мл* спирта гидрируют с Pt, продукт хроматографируют (в смеси эф. с CH_3OH (1 : 1)) на Al_2O_3, кипятят 2 часа с 19 *мл* 0,35 н. NaOH в атмосфере N_2 и получают **XI** и **XIV**, т. кип. 135—145° (т-ра бани) (10^{-4} *мм*, $[\alpha]^{24}D$ —1,4° (*c* 1,25). Смесь 3 *г* **XV**, 15 *мл* спирта 27 *мл* 0,35 н. NaOH гидрируют с Pt, продукт нагревают 1 час с 7 *мл* 0,35 н. NaOH и получают **XI** выход 600 *мг*, и **XIV**, выход 315 *мг*. Сообщение II см. РЖХим, 1956, 65115. С. К.

См. также: Углеводы и родств. соед. 79417; 23116Бх. Терпены 77964, 77980, 77993, 79257. Стероиды 77968, 79422, 79429; 22816Бх, 23082Бх, 23260Бх. Алкалоиды 78536, 79406, 79415, 79416, 80142; 22823Бх, 22851Бх, 22988Бх, 23257Бх, 23258Бх. Витамины 79419; 22815Бх, 23008Бх, 23015Бх. Антибиотики 79430, 79432, 79436; 23146Бх, 23149Бх, 23165Бх. Аминокислоты и белки 78007, 79235—79238; 22884Бх, 22887Бх, 23051Бх. Др. природн. в-ва 22960Бх, 23005Бх, 23120Бх, 23302Бх

ХИМИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ

78266. Развитие исследований по высокомолекулярным соединениям (Конференция в Ленинграде). Волькенштейн М. В., Вестн. АН СССР, 1956, № 6, 125—127

Сообщение о докладах, сделанных на VIII конференции по высокомолекулярным соединениям, состоявшейся 25—28 января 1956 г. Ю. Л.

78267. Конференция по макромолекулярной химии в Израиле. Ставерман (Symposium over macromoleculaire chemie in Israël. Staverman A. J.), Plastica, 1956, 9, № 6, 339—344 (голл.)

Сообщение о конференции по высокополимерам, состоявшейся в Израиле 3—9 апреля 1956 г. Ю. Л

78268. Развитие макромолекулярной химии. Керн (Zur Entwicklung der makromolekularen Chemie. Kern W.), Chemiker-Ztg, 1956, 80, № 11, 335—337 (нем.)

Речь по случаю 75-летия Г. Штаудингера. Х. Б.

78269. Взаимодействие между полиэлектролитами. Качальский, Спитник (Interactions entre polyélectrolytes. Katchalsky A., Spitnik P.), Clollq. internat. Centre nat. rech. scient., 1955, 57, 103—125o(франц.)

Обзор. Библ. 78 назв. А. П.

78270. Физические состояния высокополимерных веществ. Германс (Les états physiques de la matière macromoléculaire. Hermans J. J.), Colloq. internat. Centre n t. rech. scient., 1955, 57, 37—44 (франц.)

Свойстваа твердых полимеров, разбавленных р-ров полимеров и полимерных гелей. А. П.

78271. Рентгенографическое исследование фиброина шелка. Краткий (An X-ray investigation of silk fibroin. Kratky O.), Trans. Faraday Soc., 1956, 52, № 4, 558—570 (англ.)

Обзор. Библ. 29 назв. О. И.

78272. Соответствие электронномикроскопических и рентгенографических данных для волокон коллагена. Берджж, Рандалл (The equivalence of electron-microscope and X-ray observations on collagen fibres. Burge R. E. Randall J. T.), Proc. Roy. Soc., 1955, A 233, № 1192, 1—16 (англ.)

На электронномикроскопич. снимках коллагена наблюдаются поперечнополосатые фибриллы, с расстоянием между полосами ~640 A. Рентгенографич. данные, полученные для коллагена под малыми углами, свидетельствуют также о наличии у волокон коллагена одномерной периодичности в 640 A. Исследовано соответствие между интенсивностями рентгенограмм и специфич. характером распределения плотности фибрилл коллагена, наблюдаемым с помощью электронного микроскопа. Объектами исследований были коллаген сухожилий хвоста крысы и сухожилий шейки курицы. Электронномикроскопич. и рентгенографич. исследования проводились на объектах, подвергнутых миним. обработке и находящихся по возможности в одинаковых условиях. Электронномикроскопич. исследования указывают на существование некоторых колебаний плотности в пределах одного периода в 640 A. Эти колебания имеют характер 8 дополнительных максимумов. Их резкость меняется от фибриллы к фибрилле вплоть до полного сглаживания. Построена функция распределения плотности Λ (v) для фибрилл с наиболее резкими максимумами для обоих образцов. Рентгенографич. данные получены в камере для съемки под малыми углами при использовании линейного источника излучения. Функция Λ (v), полученная при электронномикроскопич. исследованиях, использована для расчета теоретич. относительных интенсивностей рефлексов рентгенограмм, и полученные результаты сравнены с эксперментальными. При расчете интенсивностей вводился дополнительный «модулирующий множитель», учитывающий сглаживание максимумов плотности при переходе от фибриллы к фибрилле. Расчетные данные для обоих образцов в основном удовлетворительно совпали с экспериментальными. Н. А.

78273. Конфигурация полипептидной цепи коллагена. Кауан, Мак-Гавин, Норт (The polypeptide chain configuration of collagen. Cowan Pauline M., McGavin Stewart, North A. C. T.), Nature, 1955, 176, № 4492, 1062—1064 (англ.)

Проанализирована серия моделей молекулы коллагена. Основным критерием правильности модели являлось совпадение эксперим. и расчетных интенсивностей рефлексов рентгенограмм. При расчете предполагалось, что молекулы расположены по принципу гексагональной упаковки. Наилучшее соответствие было получено для модели молекулы, состоящей из трех цепей, образующих одну спираль, в предположении, что каждая цепь содержит ~10 остатков на 3 оборота. Такая конфигурация оказалась весьма близкой к конфигурации цепи поли-*L*-пролина. На сходство структуры поли-*L*-пролина и коллагена указывает также их высокое уд. левое оптич. вращение. Поскольку в коллагене остатки иминокислот составляют ~1/3 от общего числа остатков, полагается, что такая специфич. конфигурация характерна для одной цепи молекулы. Она обусловливает структуру двух других цепей. Схема допускает образование NH...O водородных связей, соединяющих цепи одной молекулы, приблизительно перпендикулярных оси волокна. Если считать направление NH...O за направление водородной связи, то возможны 2 схемы, в которых они располагаются либо по часовой, либо против часовой стрелки. Схема, в которой связи располагаются против часовой стрелки, допускает образование дополнительных водородных связей типа NH...OC и связей оксиаминокислот с карбонильным кислородом и кажется наиболее приемлемой. Н. А.

ХИМ

78274. Исследования коллагена. I. Структура белков группы коллагена. Рамачандран, Картха (Studies on collagen. I. Structure of the collagen group of proteins. Ramachandran G. N., Kartha Gopinath), Nature, 1955, **176**, № 4482, 593—595; Proc. Indian Acad. Sci., 1955, **A42**, № 5, 215—234 (англ.)

Дается детальное описание модели структуры, предложенной для коллагена. Модель основывается на следующих положениях. 1. Приблизительно $^1/_3$ аминокислотных остатков коллагена составляет глицин и $^1/_3$ — остатки иминокислот. Характерна последовательность gly — pro — hypro. 2. Водородные связи типа NH...O перпендикулярны оси волокна. Имеются водородные связи оксиаминокислот с карбонильным кислородом. 3. Цепь имеет структуру спирали. Спираль содержит либо 10 остатков на 3 оборота, либо 7 остатков на 2 оборота. 4. Молекулы коллагена расположены друг относительно друга по принципу гексагональной упаковки. 5. Для коллагена характерен большой период вдоль оси волокна около 640 А. Предлагаемая модель молекулы состоит из трех полипептидных цепей. Каждая цепь — это левая спираль с внутренним диам. 1 А. Цепь содержит 3 и $^1/_3$ остатка на оборот спирали. Боковая группа каждого третьего остатка направлена внутрь к оси. Такая спираль возможна, если $^1/_3$ остатков составляет глицин. Три такие спирали завернуты вокруг цилиндра диам. 2,5 А по правилу правого винта, образуя главную спираль молекулы. Цепи сдвинуты по оси главного цилиндра по отношению друг к другу на 28,6 А. В одном обороте главной спирали содержится 30 остатков одной цепи. Проекция остатка на ось главной спирали 2,86 А. Схема допускает образование внутримолекулярных водородных связей типа NH...O, приблизительно перпендикулярных оси волокна, с валентным углом $\sim$30°. Карбонильные кислороды, не связанные с NH-группами за счет остатков иминокислот, при наличии последовательности gly—pro—hypro — gly оказываются на поверхности главной спирали. Они могут образовывать межмолекулярные водородные связи с остатками оксипролина соседних молекул или другими оксиаминокислотами. Для образования максим. числа таких связей требуется небольшая деформация молекул. Она приводит к появлению гексагональной симметрии у молекул, при этом возникает большой период около 620 А. Предложенная структура согласуется с хим., оптич., рентгенографич. и электронномикроскопич. данными, а также объясняет зависимость т-ры сваривания коллагена от содержания оксипролина. Н. А.

78275. Структура поли-L-пролина. Кауан, Мак-Гавин (Structure of poly-L-proline. Cowan Pauline M., McGavin Stewart), Nature, 1955, **176**, № 4480, 501—503 (англ.)

Проведено рентгенографич. исследование ориентированных и неориентированных образцов поли-L-пролина, полученных полимеризацией в диоксане (степень полимеризации$\sim$20). Наблюдаемые на рентгенограммах рефлексы проиндицировались в гексагональной ячейке с параметрами *a* 6,62, *c* 9,36 А. Анализ погасаний указывает на наличие винтовых осей 3-го порядка в структуре. Число мономерных единиц в ячейке по измерениям плотности равно 3. Проведена попытка нахождения моделей поли-L-пролина, согласующихся с полученными данными. Показано, что *цис*-конфигурация амидных групп поли-L-пролина возможна лишь в случае, если иминный азот является пирамидальным. Детально рассмотрены модели с *транс*-конфигурацией пептидных групп и найдено расположение структурных элементов цепи, согласующееся с экспериментальным. Это левая спираль с тремя остатками в одном обороте. При этом допускается некоторое искажение валентных углов и межатомных расстояний при α-углеродном атоме. Н. А.

78276. Структура полиглицина. Бамфорд, Браун, Кант, Эллиот, Хэнби, Малколм (Structure of polyglycine. Bamford C. H., Brown L., Cant E. M., Elliott A., Hanby W.E., Malcolm B. R.), Nature, 1955, **176**, № 4478, 396—397 (англ.)

Известны 2 модификации полиглицина: 1) получаемая при разложении N-карбоксиглицинангидрида в присутствии пиридина и 2) получаемая при осаждении из р-ров в LiBr. Показано, что модификация (1) дает на рентгенограммах отражения с периодами 4,4, 3,45 и 1,16 А, а модификация (2)—экваториальный рефлекс с периодом 4,15 А и кольцо с расстоянием 3,8 А. ИК-спектры поглощения модификации (1) (для связи C = O) соответствуют вытянутой β-форме (1,630 и 1,530 *см*$^{-1}$). ИК-спектры модификации (2) имеют полосы поглощения связи C = O при 1,648 и 1,558 *см*$^{-1}$. Кроме этого наблюдаются полосы поглощения при 1,015 и 1,026 *см*$^{-1}$. Анализ полученных данных показывает, что 2 модификации имеют разную структуру. Для (2) возможны 2 структурные схемы — спиральная модель 2,2 и модель полярного слоя. Более удовлетворительное соответствие с эксперим. данными дает спиральная модель с внутрицепными водородными связями. Н. А.

78277. Структура гемоглобина. III. Прямое определение Фурье — трансформации молекулы. Перуц (The structure of haemoglobin. III. Direct determination of the molecular transform. Perutz M. F.), Proc. Roy Soc., 1954, A., **225**, № 1161, 264—286 (англ.)

В предшествующих работах по исследованию структуры кристаллов метгемоглобина лошади сообщалось, что эти кристаллы могут набухать и сокращаться в средах различного состава (Boyes-Watson J., Davidson E., Perutz M. F., Proc. Roy. Soc., 1947, **A191**, 83). Структурные амплитуды $F(h0l)$ этих кристаллов являются действительными (гространственная группа C2). Свойство кристаллов изменять размеры элементарной ячейки было использовано для нахождения значений $|F(h0l)|$ в большем числе точек на линиях $h = \text{const}$ плоскости $(h0l)$ обратного пространства. Так как интенсивности рефлексов низших порядков зависят от колебаний в содержании солей в жидкости, входящей в кристалл, в качестве $|F(h0l)|$ использовались значения, полученные экстраполяцией к соответствующим величинам для кристаллов, не содержащих солей. Были построены кривые $|F(h0l)|$ в функции от l вдоль каждой линии $h = \text{const}$. На построенных таким образом кривых выделяются узлы, в которых $|F| = 0$ и структурные амплитуды меняют знак. Линии от $h = 0$ до $h = 16$ удалось разбить на участки, в которых знаки структурных амплитуд противоположны, однако не во всех случаях в таком разбиении можно быть уверенным. По ориентировочным размерам молекул был найден знак F_{001}, что дало возможность найти знаки остальных F_{00l}-амплитуд. Таким же образом удалось найти знаки некоторых амплитуд типа $20l$. Для определения знаков всех $98F(h0l)$ рефлексов в области $(\lambda/d) < 0{,}24$ осталось выяснить знаки трансформации Фурье в 13 точках, что позволит свести 2^{96} комбинаций к одной. Сообщение II см. РЖХимБх, 1956, 13267. Н. А.

78278. Инфракрасный спектр пептидной группы в близкой области. Хект, Вуд (The near infra-red spectrum of the peptide group. Hecht K. T., Wood D. L.), Proc. Roy. Soc., 1956, **A235**, № 1201, 174—188 (англ.)

На ИК-спектрометрах с призмами NaCl и LiF в области 8000—3500*см*$^{-1}$ исследованы спектры ряда в-в, содержащих пептидные группы. Дано отнесение частот пептидных групп амидов: N-метилформамида, дейтеро-N-метилформамида, N,N^1-диметилформамида, N-метилацетамида, N-этилацетамида, N-пропилацетамида, N-бутилацетамида, N-метилпропионамида, N-пропилпропионамида, N-бутилпропионамида, γ-бутиролактама, 6,6-найлона, протеинов, нити шелкопряда, волоса слона, ствола орлиного пера, иглы дикобраза, желатины, рога (бычьего) и коллагена (из хвостового сухожилия кенгуру). При отнесении частот использованы следующие основные колебания (в *см*$^{-1}$): 1250

ХИМ

группы — NHCO —; 1300—1460 деформационные колебания CH; 1550 группы — NHCO; 1650 валентные колебания C = O (водородная связь); 2853 симм. групп CH_2 и 2925 асимм. групп-CH_2; 3280 NH(водородная связь). В области 3500—8000 *см*$^{-1}$ обертона и основные тона, связанные с колебаниями пептидных групп, интерпретированы следующим образом (в *см*$^{-1}$; первая цифра для N-монозамещенных амидов, вторая для найлона, третья для протеинов; в скобках дихроизм): 4030—4460, 4000—4350 (⊥), 3950—4400 (⊥) CH_2 у 2900 + CH у 1300—1460; 4550—4600, 4530 (⊥), 4590 (‖ вытянутый) C = 0 у 1650 × 2 + —NHCO — у 1250; 4910—4940, 4850 (‖), 4850 (‖ вытянутый, ⊥ свернутый) NH у 3280 + — NHCO — у 1550; 5135 — 5175, 5130, 5130—5140 H_2O OH у 3400+деф. OH у 1645; 5700—6000, 5700—5800(⊥), 5700—5850 CH × 2 у 2925 и 2853, CH у 2925+CH у 2853; 6360 и 6580—6665, 6300—6680 (⊥), 6250—6536 2 × NH у 3280; 6900, 6900, 6900 H_2O 2 × OH у 1645 + OH у 3400; 8400, 8300 (⊥), 8100 3×CH у 2900. Приведены полученные ИК-спектры поглощения исследованных в-в и подробно обсуждено предложенное отнесение частот. Полоса поглощения 5140 *см*$^{-1}$ использована для колич. определения воды, содержащейся в анализируемых образцах при конц-иях H_2O 0,5—20%. Е. П.

78279. Остаточная энтропия линейных полимеров. **Темперли** (Residual enthropy of linear polymers. Temperley H. N. V.), J. Res. Nat. Bur. Standards, 1956, **56**, № 2, 55—66 (англ.)

Обсуждается возможность приписать полимеру определенную энтропию (S), учитывая термодинамич. неравновесность его состояния. Подробно рассмотрено влияние на S конфигурации цепи. Показано, что при низких т-рах ($T \to 0$) следует принимать во внимание только S, связанную с конфигурацией цепи. Для вычисления S предлагается новая модель, в которой ориентации мономерных единиц в цепи дискретны. Вычисленная на основе предложенной модели теплоемкость хорошо согласуется с эксперим. данными. А. П.

78280. Вычисление термодинамических функций многоатомных молекул. **Вулли** (Calculation of thermodynamic functions for polyatomic molecules. Woolley Harold W.), J. Res. Nat. Bur. Standards, 1956, **56**, № **2**, 105—110 (англ.)

Выведены ф-лы для вычисления суммы состояний (СС) многоатомных молекул, через которую могут быть выражены все термодинамич. функции. Подробно рассматривается член СС, учитывающий взаимодействие колебания и вращения и ангармоничность 1- и 2-порядка. Для линейных молекул при наличии 2-кратного вырождения дополнительно учитывается расщепление колебательного уровня из-за ангармоничности и влияние на вращение колебательного момента кол-ва движения. Полученные ф-лы дают лучшее приближение, чем принятое в настоящее время. А. П.

78281. Жидко-кристаллические структуры в растворах полипептида. **Робинсон** (Liquid-crystalline structures in solutions of a polypeptide. Robinson Conmar), Trans. Faraday Soc., 1956, **52**, № 4, 571—592 (англ.)

На наличие жидко-кристаллической структуры в исследованных двоякопреломляющих р-рах поли-γ-бензилглутаминового эфира (**I**) в хлористом метилене и диоксане, со степенью полимеризации 100—500, указывает появление равноотстоящих линий (РЛ), видимых в естественном свете. При наблюдении в специально сконструированной прямоугольной ячейке в параллельном или слегка сходящемся свете двоякопреломляющей фазы (ДПФ), диспергированной в изотропной фазе и имеющей форму сферолитов, РЛ имеют форму спирали, причем в структуре каждого сферолита видна радиальная линия дислокации, предполагающая наличие слоистой структуры. При наблюдении заключенной в капилляр сплошной ДПФ (отделенной от изотропной или образованной при более высокой конц-ии полипептида) периодичность высоких и низких показателей преломления имеет вид параллельных линий, что указывает на наличие равноотстоящих концентрич. цилиндрич. слоев, параллельных стенкам капилляра. Расстояние между линиями или витками спирали зависит от конц-ии ДПФ и р-рителя и может превышать 100 000 A. Оно возрастает с уменьшением конц-ии. При наблюдении структуры сплошной ДПФ в прямоугольной ячейке через скрещенные николи видны небольшие светлые, однородного цвета области, как бы диспергированные в системе РЛ, обусловленные высокой дисперсией вращательной способности структуры. На существование слоев в ДПФ указывает также сильное уменьшение вязкости при переходе от изотропной к ДПФ, вероятно, вследствие сравнительной легкости скольжения слоев друг относительно друга. Исследованные структуры характеризуются очень высокой оптич. вращательной способностью. Для всех исследованных длин волн вращение положительно и возрастает с уменьшением длины волны. Двоякопреломляющие р-ры I имеют много общего с жидкими кристаллами производных холестерина. Автор выдвигает возможную модель структуры, состоящую из слоев, толщина которых близка к толщине молекулы, с предпочтительной ориентацией молекул внутри слоя. Направление ориентации изменяется на небольшой постоянный угол (2—3′) вокруг оси, перпендикулярной к плоскости, всегда в том же направлении в каждом последующем слое. О. И.

78282. Теория растворов высокомолекулярных веществ. **Имото, Оцу** (高分子化學. 高分子溶液論. I.井本稔, 大津隆行), 化學, Кагаку, Chemistry (Japan), 1956, **11**, № 1 18—21 (япон.)

Обзор. Библ. 62 назв. Ю. Л.

78283. Расчет изменения конфигурационной энтропии атермических смесей с использованием модели решетки. **Кригбаум** (Lattice model calculation of the configurational entropy change for athermal mixtures. Krigbaum W. R.), J. Polymer Sci., 1956, **19**, № 91, 159—170 (англ.; рез. нем., франц.)

Сравнение полученного Флори (Flory P. J., J. Chem. Phys., 1942, **10**, 51) ур-ния для изменения конфигурационной энтропии при атермич. смешении полимерных молекул с низкомолекулярной жидкостью и соответствующего ур-ния Хаггинса (Huggins M. L., Ann. N. Y. Acad., Sci., 1942, **43**, 1), при выводе которого учитывалось, что положение каждого последующего звена молекулярной цепи в определенной степени зависит от положения предыдущего, с данными опыта показывает, что оба ур-ния дают примерно одинаковое приближение. Из анализа автора следует, что усложнения, введенные Хаггинсом, имеют смысл лишь при рассмотрении разб. р-ров палочкообразных молекул; в случае же свернутых в клубок молекул или при значительных конц-иях р-ров целесообразней пользоваться более простым ур-нием Флори. И. П.

78284. Сравнительное исследование регенерированного геля шелка методами рентгенографии и ультрафиолетовой спектроскопии. **Краткий, Шауэнштейн, Секора, Пильц, Рёслер** (Vergleichende röntgenographische und ultraviolettspektrographische Untersuchungen an renaturierten Seiden-Gelen. Kratky O., Schauenstein E., Sekora A., Pilz I. Röhsler K.), Z. Elektrochem., 1956, **60**, № 1, 61—67 (нем.)

Исследование УФ-спектров поглощения тонких срезов (10—60 μ) регенерированного геля шелка в пределах pH среды 3,1—13,0 показало, что наблюдаемая до pH 11 задержка фенольной диссоциации тирозина может быть объяснена блокированием оксифенильных групп водородными мостиками (до 85%) или другими побочными связями, поскольку при дальнейшем повышении pH степень диссоциации непрерывно возрастает, и при pH 13 происходит растворение агрегата и исчезновение блокирования тирозина. Полоса поглощения фенолятной формы смещена в в красную область примерно на 200 *мм*$^{-1}$. Степень сшивки

XUM

межпептидными мостиками (дополнительное поглощение при 4000 *мм*$^{-1}$) является наибольшей для исследованного геля по сравнению с препаратами шелка, подвергнутыми сильному механич. воздействию. Согласно рентгенографич. анализу под малыми углами спиртового и водн. геля шелка частицы его имеют пластинчатую форму толщиной 40А. На основании проведенного исследования авторы делают заключение о важной роли тирозина в ассоциации белковых частиц. О. И.

78285. **Молярный объем полистирола в растворе. Месицука, Мацуи** (Molar volume of polystyrene in solution. Meshitsuka Gisuke, Matsui Yoshiki), Bull. Chem. Soc. Japan, 1954, **27**, № 5, 245—246 (англ.)

Измерялось осмотич. давление р-ров полистирола в $C_6H_5CH_3$, C_6H_6 и $CH_3COOC_2H_5$ при 20°. Максим. мол. объем вычислялся по формуле $A_2 = b_{макс}/M^2$ (A_2— второй вириальный коэфф. осмотич. давления, M — мол. вес). Принимая молекулу сферической, авторы вычислили ее радиус из $b_{макс}$ и определили величину α (Флори). Величины α лежат между 0,5 и 0,6 в соответствии с теорией.

78286. **Рассеяние света. VI. Замечания об экстраполяционных методах при изучении рассеяния света. Седлачек. VII. Турбидиметрическое определение показателя преломления коллоидных частиц. Матоушек, Седлачек. VIII. Определение величины частиц экстраполяцией по методу известного разбавления. Седлачек** (Rozptyl světla. VI. Několik poznámek ke studii o extrapolačních metodách rozptylu světla. Sedláček B. VII. Turbidimetrické stanovení indexu lomu koloidních částic. Matoušek L., Sedláček B. VIII. Úhlové extrapolační stanovení velikosti částic pomocí metody známého zředění. Sedláček B.), Chem. listy, 1956, **50**, № 1, 154—156; 156—157, № 2, 304—305 (чеш.).

VI. Обсуждено предыдущее сообщение (см. РЖХим, 1956, 58237) и показано, что коэфф. преломления р-ра является функцией величины и формы частиц высокомолекулярных в-в.

VII. Предложен новый метод определения показателя преломления колл. частиц путем измерения мутности р-ра в двух различных р-рителях с известными показателями преломления. Метод проверяется экспериментально.

VIII. Показано, что метод экстраполяции Цимма (Zimm B. H., J. Chem. Phys., 1948, **16**, 1093) можно применить для определения ряда физ. характеристик частиц, не зная конц-ии, также в случае, когда инкремент приведенной интенсивности постоянен. L. Matoušek

78287. **Изучение вязкости и рассеяния света растворами поливинилацетата. Варадайя** (Light scattering and viscosity studies of polyvinyl acetate solutions. Varadaiah V. V.), J. Polymer Sci., 1956, **19**, № 93 477—484 (англ. ; рез. нем., франц.)

Для определения мол. веса и размера молекул поливинилацетата по светорассеянию был использован фотоэлектрич. фотометр, предварительно прокалиброванный с помощью узких фракций полистирола; мол. вес последних определялся вискозиметрически. Полученные результаты хорошо совпадали с рассчитанными по литературным данным (Nakajima A., Chem. High Polymers (Japan), 1949, **6**, 451) из вязкости. Размеры молекул, найденные по асимметрии светорассеяния, оказались гораздо меньше, чем рассчитанные по ф-ле Фокса и Флори. Е. С.

78288. **Определение распределения масс в фракционированном и нефракционированном полиметилметакрилатах ультрацентрифугированием и фракционным осаждением. Эриксcон** (Mass distributions of unfractionated and fractionated polymethyl methacrylates determined by ultracentrifugation and fractional precipitation. Erikssoп A. Fredrik V.), Acta chem. scand., 1956, **10**, № 3, 360—377 (англ.)

Усовершенствован метод анализа кривых седиментации высокополимера в ультрацентрифуге, позволяющий определять распределение масс по величинам константы седиментации S в полидисперсном препарате. Полидисперсность вызывает расширение кривой седиментации. Автор обращает внимание на большое влияние высокого давления (200—400 *атм*), возникающего у дна ячейки, на вязкость и плотность р-рителя и, следовательно, на величину S. Учет влияния давления производился с помощью ур-ния $S = (1/\omega^2 t)\int_{x_0}^{x} (dx/x)\, f(x)$, $f(x) = \eta_p (1 - V_1 s_1) / \eta_1 (1 - V_p s_p)$, где ω — скорость вращения центрифуги; x — расстояние от центра вращения; η_p и η_1 — вязкости, s_p и s_1 — плотности р-рителя при p *атм* и при 1 *атм*; V_p и V_1 — парц. уд. объемы растворенного в-ва при p *атм* и при 1 *атм*. Кроме того, учитывалось влияние изменения т-ры ротора. Построены интегральные кривые распределения для ряда образцов фракционированного и нефракционированного полиметилметакрилата. Распределение, полученное анализом кривой седиментации, удовлетворительно совпадает с распределением, полученным фракционным осаждением. Распределение, экспериментально найденное для смеси двух фракций, хорошо совпадает с распределением, рассчитанным по кривым для каждой фракции. И. С.

78289. **Определение молекулярного веса из вязкости и диффузии раствора полимера. II. Измерение вязкости и диффузии растворов камелиевого масла. Канэко, Китамура, Хосокава** (高分子溶液の粘度及び擴散と分子量との關係に關する研究. 2 第報. 椿油溶液の粘度擴散について. 金子曾政, 北村一夫, 細川幸雄), 工業化學雜誌, Korё кагаку дзасси, J. Chem. Soc., Japan. Industr. Chem. Sec., 1953, **56**, №11, 865—866 (япон.)

Определены коэфф. вязкости и диффузии р-ров очищ. камелиевого масла в CS_2 (конц-ия 1—6%, 15°) и в ацетоне (20°). Объемный фактор Ф, вычисленный из ур-ния: $\eta = 2{,}5\, c\Phi\, (100 - c\Phi) + 4{,}4\, \{c\Phi / (100 - c\Phi)\}^2$ (c— конц-ия р-ра и η — относительная вязкость) равен для ацетона 1,52, для CS_2 1,30. Коэфф. диффузии вычислен по методу, описанному ранее (РЖХим, 1956, 49753). Мол. вес M вычислен по ур-нию: $M = R^3T^3/(162\pi N^2\eta^3 D^3 \Phi)$. Величины M, определенные в р-ре CS_2, лежат в пределах 780—940, определенные в р-ре ацетона возрастают от 990 (1%-ный р-р) до 2160 (6%-ный р-р), что говорит о межмолекулярной ассоциации в ацетоне. Часть I см. J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1952, **55**, 616—617.

Chem. Abstr, 1954, **48**, № 22, 13345. Katsuya Inouye

78290. **Методы турбидиметрического титрования для определения полидисперсности. Хенгстенберг** (Trübungstitrations- Methoden zur Bestimmung der Polydispersität. Hengstenberg J.), Z. Elektrochem., 1956, **60**, № 3, 236—241, Diskuss. 241—245 (нем.)

Изложены принципиальные основы методов турбидиметрич. и гравиметрич. титрования применительно к быстрой оценке полидисперсности в условиях заводской лаборатории. Обсуждены границы применения оптич. метода, стандартные условия измерений и описан конкретный вариант измерительного устройства. С. Ф.

78291. **Анализ и молекулярные размеры некоторых нитроацетилцеллюлоз. Джуа, Манчини** (Analisi e grandezza molecolare di alcune nitroacetilcellulose. Giua Michele, Mancini Corrado), Ann. cimica, 1956, **46**, № 1-3, 3—20 (итал.)

Разработан точный метод хим. анализа нитроацетилцеллюлоз (**I**), основанный на определении ацетильных групп путем гидролиза **I** в 50%-ной фосфорной к-те с последующей дистилляцией уксусной к-ты в токе водяного

ХИМ

пара в присутствии нескольких децирамм симметричной дизтилдифенилмочевины, связывающей азотную к-ту. Титрование дистиллата производится 0,5 н. NaOH с фенолфталеином в качестве индикатора. Нитрогруппы определяются независимо на нитрометре Лунге. Подробно описаны промышленное приготовление и свойства порошков **I**, применяемых в качестве стабилизаторов нитроглицерина. **I** можно получить либо одновременным ацетилированием и нитрованием целлюлозы, либо проводя эти операции раздельно, в любой последовательности; описано приготовление пентанитротриацетил-(**II**) и гексанитродиацетилцеллюлозы (**III**) путем нитрования двух ацетилцеллюлоз различного мол. веса и физ. свойств. **II** и **III** не растворимы в бензоле, хлороформе, CCl_4, CS_2 и петр. эфире; растворимы в ацетоне, этилацетате, метиловом спирте и пиридине. Измерена характеристич. вязкость $[\eta]$ с целью определения мол. веса *M* полученных образцов. Для **II** $[\eta] = 0,1177$ (100 *мл/г*), а для **III** 0,0854 при 25°. Оценка *M* по этим данным (произведенная довольно сомнительным методом.— Прим. реф.) дает для **II** и **III** соответственно $M=21730$ и 3860. С. Ф.

78292. Вязкость высокомолекулярных веществ. Имото, Оцу (高分子化學. 粘度. 井本稔, 大津隆行), 化學, Kагаку Chemistry (Japan), 1956, **11**, № 2, 14—16 (япон.) Обзор. Библ. 55 назв. Ю. Л.

78293. О концентрационной зависимости вязкости поливинилхлоридов вплоть до очень малых концентраций. Менчик, Ланикова (Über die Konzentrationsabhangigkeit der Viskositatszahl von Polyvinylchloriden bis zu sehr kleinen Konzentrationen. Menčík Zdeněk, Lániková Jiřina), Makromolek. Chem., 1954, **14**, № 2—3, 118—121 (нем.; рез. англ.)

Исследована вязкость $\eta_{уд}/c$ р-ров эмульсионных полимеризатов поливинилхлорида — образца с нормальной кривой распределения и технич. полимера, имеющего вторичный максимум в области высоких значений мол. веса, обладающего, таким образом, фракцией микрогеля и, следовательно, разветвленными структурами. Измерения производились в р-ре тетрагидрофурана и циклогексанона. Во всех случаях найдена строгая линейная зависимость $\eta_{уд}/c$ от конц-ии *c*, вплоть до $2 \cdot 10^{-2}$ *г*/100 *мл* в противоположность сделанному ранее (РЖХим, 1956, 61764) наблюдению. В. А.

78294. Зависимость вязкости полимеров со свернутыми молекулами от скорости сдвига. Бьюк, Вуд, Рей (Variation of viscosity of coiling polymers with shear rate. Bueche F., Wood J. K., Wray J. R.), Chem. Phys., 1956, **24**, № 4, 903 (англ.)

На р-рах нефракционированного полистирола (мол. в. 224 000) при различных т-рах проверена теория неньютоновского поведения свернутых полимерных молекул, развитая ранее (РЖХим, 1956, 25867), и показано, что вычисленные из полученных данных по зависимости вязкости от скорости сдвига мол. веса совпадают с вычисленными на основании теории. Ю. Л.

78295. Вязкость разбавленных растворов полиэлектролитов при низких скоростях течения. Мок, Маршалл (Viscosity of dilute polyelectrolyte solutions at low flow velocities. Mock Richard A., Marshall Charles A.), J. Polymer Sci., 1954, **14**, № 74, 217—222 (англ.)

Для проверки установленной ранее (РЖХим, 1956, 65154) связи между вязкостью и ионными свойствами р-ров сульфокислоты сополимера винилтолуола со стиролом исследована вязкость разб. водн. р-ров стирола (степень полимеризации $N = 800$) при различных градиентах *G*, включая очень маленькие. В интервале давлений 0,3—3 *г/см*^{2} не обнаружено зависимости вязкости от *G*. На основании собственных и литературных данных авторы заключают, что при $N < 1000$ вязкость разб. р-ров полиэлектролитов слабо зависит от *G* при $G \to 0$. Описывается методика измерения и предложенная автором теория поправки на кинетич. энергию. О. П.

78296. Вязкость псевдопластических жидкостей. Чжу Жу-цзинь, Берридж, Браун (The viscosity of pseudo-plastic fluids. Ju Chin Chu, Burridge K. C., Brown Frank), Chem. Engng. Sci., 1954, **3**, № 6, 229—247 (англ.)

Дано подробное определение псевдопластич. жидкостей. Описан видоизмененный вискозиметр Оствальда, дающий возможность проводить измерения при малых скоростях сдвига и точно поддерживать разность давлений. Приведены таблицы результатов точных измерений вязкости, проведенных с этим вискозиметром над тремя псевдопластич. жидкостями: водн. р-рами Na-карбоксиметилцеллюлозы (0,25%), поливинилового спирта (2,5%) и Na-соли полиметакриловой к-ты (0,025 %) при т-рах 40—70°. Работа проведена с целью получения данных о вязкости, необходимых для расчета теплопроводности псевдопластич. жидкостей (РЖХим, 1955, 54143). Е. С.

78297. Псевдопластическое течение: вискозиметрия, соотношения между напряжением и скоростью сдвига и условия ламинарного течения в трубках. Меррилл (Pseudoplastic flow: viscometry, correlations of shear stress vs shear rate, and prediction of laminar flow in tubes. Merrill Edward W.), J. Colloid. Sci., 1956, **11**, № 1, 1—14 (англ.)

С помощью коаксиально-цилиндрического вискозиметра исследована зависимость напряжения τ от скорости *D* сдвига в 10—25%-ных р-рах низкомолекулярного полиизобутилена в циклогексане при 10—40°. Эта зависимость хорошо выражается ф-лой $\tau = bD^s$, где *b* и *s*— эмпирич. константы, зависящие от т-ры *T* и конц-ии *C*. Показано, что $\ln b$ линейно зависит от $\sqrt{c}$ и от $1/T$, и предложено использовать *b* для характеристики подобных псевдопластич. жидкостей вместо обычной вязкости. Выведены и проверены условия ламинарности течения в прямых цилиндрич. трубках жидкостей с подобной зависимостью τ от *D*. Е. С.

78298. О вязкости растворов полимеров в тонких капиллярах. Лифсон (On the viscosity of polymer solutions in fine capillaries. Lifson Shneior), J. Polymer. Sci., 1956, **20**, № 94, 1 — 6 (англ.; рез. франц., нем.)

Вычислено возрастание характеристич. и уд. вязкости р-ров полимеров в тонких капиллярах, возникающее благодаря неоднородности течения в пределах макромолекулы. Расчеты проведены для случая цилиндрич. и бесконечно широкого плоского капилляра. Показано, что изменения вязкости зависят от отношения размеров сечения капилляра и макромолекулы, исчезают, когда последнее стремится к бесконечности, и не зависят от скорости, пока гидродинамич. силы не искажают сферич. симметрию макромолекулы. Е. С.

78299. Вязкое течение через эластичную трубку. Принс, Херманс (Viscous flow through an elastic tube. Prins W., Hermans J. J.), Recueil trav. chim., 1953, **72**, № 2, 157—165 (англ.

Теория вязкого течения в эластичных капиллярах, развитая ранее (Hermans J. J. Deformation and flow in biological systems. Amsterdam, North. Publ. Co., 1952), сравнена с результатами опытов, проведенных на р-рах Na-карбоксиметилцеллюлозы в воде; в качестве капилляра была применена резиновая трубка. Теория распространена также на случай неньютоновского течения. Совпадение теории с экспериментом вполне удовлетворительное. Из резюме авторов

78300. Исправление к статье: Саито «Взаимодействие между синтетическими полимерами и смачивателями. Часть II. Комплексообразование между полимером и детергентом». (Berichtigung. Saito S.), Kolloid-Z., 1955, **142**, № 2/3, 192 (нем.)
К РЖХим, 1956, 25873.

XUM

78301. Замечание к теории двулучепреломления в потоке растворов цепных молекул. Серф (A remark on the theory of flow birefringence of solutions of chain molecules. Cerf Rober), J. Polymer Sci., 1956, **20**, № 94, 216—218 (англ.)

Сравниваются результаты предсказаний теорий двулучепреломления в потоке р-ров полимеров, основанных на упрощенных моделях упругой гантели и упруго-вязкой сферы. Вторая из этих теорий предсказывает, что прямая RT tg α M $[\eta]\eta_0(1)$ (η — угол экстинкции; остальные обозначения имеют обычный смысл) отсекает на оси ординат небольшой положительный отрезок, величина которого зависит от внутренней вязкости макромолекул. Показано, что этот же результат можно получить и из первой теории, если несколько усовершенствовать метод расчета. Проведенные автором расчеты динамооптич. свойств улучшенной макромолекулярной модели, состоящей из N упругих гантелей, показывают, что для цепных молекул имеет место непрерывный переход от ориентационных к деформационным эффектам при изменении вязкости р-рителя η_0, т. е. получаются основные результаты теории упруго-вязких сфер для α, но с более точными значениями молекулярных параметров. Приводятся кривые экстинкции (1) для простой и сложной гантельной модели. В ассимптотич. области расхождения между кривыми очень велики (кривая для простой модели проходит значительно выше), причем кривая для сложной модели гораздо лучше согласуется с опытом. С. Ф.

78302. Динамическое двойное лучепреломление растворов полиметилметакрилата в различных растворителях и форма макромолекул. Цветков В. Н., Фрисман Э. В., Мухина Л. С., Ж. эксперим. и теор. физики, 1956, **30**, № 4, 649—660

Исследовано двулучепреломление в потоке Δn для двух фракций полиметилметакрилата с мол. весами $3.5 \cdot 10^5$ и $4.2 \cdot 10^6$ в различных р-рителях (хлороформ, хлорбензол, бромоформ, бромбензол, этилацетат, толуол, ацетон). Получены данные по зависимости Δn от градиента скорости g; приведены значения динамооптич. постоянной $[n] = \lim_{\substack{g \to 0 \\ c \to 0}} (\Delta n / g\eta_0 c)$ (c — конц-ия, η_0 — вязкость р-рителя) и ее составляющих $[n]_f$ и $[n]_e$, обусловленных соответственно анизотропией формы и внутренней анизотропией макромолекул. Полученные результаты сравниваются с теориями, основанными на молекулярной модели анизотропных эллипсоидальных клубков и на модели упругих сфер Серфа. Эксперим. данные лучше согласуются с первой из этих моделей. С. Ф.

78303. Диэлектрические свойства разбавленных растворов, поливинилацетата в толуоле. Брауккере, Бек (Dielectric properties of dilute solutions of polyvinyl acetate in toluene. Brouckère Lucia de, Beek L. K. H., van), Recueil trav. chim., 1956, **75**, № 4, 355—370 (англ.)

Измерена комплексная диэлектрич. постоянная в толуольных р-рах 4 образцов поливинилацетата с мол. весами M 22, 65, 100 и 200 (все $\times 10^4$) в интервале конц-ий 5—11 *г*/100 *мл* и т-р 235—261° K. Показано, что дипольные моменты молекул пропорциональны $M^{1/2}$ и среднеквадратичному расстоянию между концами цепочки. Частота, соответствующая максимуму диэлектрич. потерь, не зависит от M, в противоположность теоретич. предсказаниям (Kirkwood J. G., Fuoss R. M., J. Chem. Phys., 1941, **9**, 329; Kuhn W., Helv. chim. acta, 1948, **31**, 1259; 1950, **33**, 2057). Аналогичный результат получен и для полиметилметакрилата. Согласие с опытом получается, если отказаться от классич. модели цепи, состоящей из независимых статистич. элементов, и рассматривать возможные взаимные перемещения диполей, последовательно соединенных упругими нитями. Время релаксации, соответствующее максимуму потерь, равно при этом $\tau_0 = \zeta l^2/3kT$, где ζ — коэфф. трения одного сегмента (диполя), l^2 — средний квадрат длины нитей между диполями, k и T имеют обычный смысл. Если подобрать значения ζ и l, соответствующие $\sim$25 мономерным единицам в сегменте, эта ф-ла в указанном интервале M дает численное согласие с опытом ($\tau_0 = 1 \times 10^{-8}$ сек $\pm$ 10 %). Таким образом, релаксационный спектр обусловлен не поляризуемыми группами различных форм и размеров, а исключительно числом возможных способов взаимных перемещений соединенных нитями диполей. С. Ф.

78304. Набухание белковых молекул в растворе и α—β-превращение. Хилл (Swelling of protein molecules in solution and the α — β-transformation. Hill Terrell L.), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 3, 358—361 (англ.)

Обсуждается предположение (см. РЖХимБх, 1956, 85), согласно которому набухание молекул бычьего сывороточного альбумина при низких pH (2—4) обусловлено α — β-переходом в полипептидных цепях макромолекулы. Глобула бычьего сывороточного альбумина представляется в виде небольшой сферы («капли») изотропного геля с 16 поперечными S — S-связями; при набухании этого геля р-ритель, содержащий ионы электролитов, свободно проникает во внутренние части сферы. Для такой модели составляется приближенное ур-ние свободной энергии A одной глобулы, состоящее из трех членов, учитывающих связывание водородных ионов, $\alpha \to \beta$-деформацию цепей и электростатич. взаимодействие звеньев. Далее находится «равновесный объем» v глобулы, соответствующий минимуму A. Полученная таким образом теоретич. зависимость v от pH позволяет предсказать фазовый переход 1-го рода, который можно связать с α —β-превращением (на опыте такой переход не наблюдался). Таким образом, механизм набухания теоретически вполне обоснован, хотя произведенные расчеты и не могут служить прямым доказательством его существования. Теория предсказывает солевой эффект противоположного знака, чем наблюдаемый на опыте. По-видимому, уточнение теории (в части, касающейся расчета электростатич. члена A) позволит устранить это расхождение. С. Ф.

78305. Образование внутренних сшивок в нитевидных молекулах. Кун, Майер (Die Selbstvernetzung von Fadenmolekülen. Kuhn W., Majer H.), Makromolek., Chem., 1956, 18—19, 239—253 (нем.; рез. англ.)

Рассмотрен вопрос о влиянии введения сшивающего агента на свойства р-ров полимеров различной конц-ии. Предполагается, что с уменьшением конц. р-ров эффект внутреннего сшивания в данной макромолекуле начинает преобладать над сшиванием молекул друг с другом, ведущим к гелеобразованию. Показано, что сшивание внутри макромолекул даже при наличии одного узла на молекулу, т. е. образовании простых колец, приводит к заметному изменению вязкости р-ра. На основании расчета вероятности образования кольца из K статистич. элементов и соответственно среднего значения $\bar{K}$ найдена колич. зависимость характеристич. вязкости р-ров макромолекул, состоящих из N_m элементов от числа статистически введенных узлов сшивки ν. Для малых ν это соотношение имеет вид: $[\eta]_\nu = [\eta]\left(1 - \nu \sqrt{2/}\left(\sqrt{N_m}\right)^{-1}\right)$, где $[\eta]_\nu$ — характеристич. вязкость исходного полимера, $[\eta]$ — то же для полимера, содержащего сшитые молекулы. Теоретич. выводы качественно согласуются с эксперим. результатами ряда авторов, исследовавших поведение очень разб. р-ров полимеров при введении смешивающего агента. И. П.

78306. Инфракрасные спектры поглощения пленок поливинилового спирта, набухших в воде. Нитта, Сэки, Тадокоро (膨潤したポリビニルアルコール フ

イルムの赤外吸收スペクトル. 仁田勇, 關集三, 田所宏行), 高分子 化學, Кобунси когаку, Chem. High Polymers, 1956, **13**, № 129, 45—46 (япон.; рез. англ.)

Получены ИК-спектры поглощения пленок поливинилового спирта, набухавших в воде при 25° в течение двух дней. Пленки, приготовленные из порошков, не подвергались предварительной термообработке (**I**), выдерживались 30 мин. при 100° (**II**), 15 мин. при 160° (**III**). Интенсивность полосы поглощения 1146 $см^{-1}$, чувствительной к изменению кристалличности, увеличивается при высушивании образцов **I** и **II**. В **III** интенсивность указанной полосы мало зависит от степени набухания. Эти данные согласуются с результатами рентгеноструктурного анализа, который показывает, что молекулы воды проникают через кристаллич. области поливинилового спирта при комнатной т-ре, если он не подвергнут сильной термообработке.

Резюме авторов

78307. **Структура кристаллов фиброина шелка. Уорuиккер** (The crystal structure of silk fibroins. Warwicker J. O.), Trans. Faraday Soc., 1956, **52**, № 4, 554—557 (англ.)

Сравнение данных рентгеновского анализа восьми препаратов фиброина шелка различного биологич. происхождения с раннее исследованным фиброином *Bombyx mori* (**I**) (РЖХим, 1955, 42749) позволяют выделить 3 группы в соответствии с классификацией Бока (Bock, Technologie der Textilfasern. Berlin, Springer, 1938), которые характеризуются одинаковыми параметрами орторомбич. элементарной ячейки *b* 9,44 и *c* 6,95 А и различной величиной *a*, равной 9,3 для **I**, 10,0 и 10,6 А для типичных представителей групп *Anaphe moloneyi* и *Antheraea mylitta*, соответственно. Автор предполагает, что увеличение параметра *a* возможно вследствие нарушения регулярной последовательности аминокислотных остатков или появления в кристаллич. областях полипептидной цепи аминокислоты с большей боковой цепью, чем оксиметильная. Приведены общие для трех типичных фиброинов наблюденные и вычисленные межплоскостные расстояния, соответствующие различным рефлексам. О. И.

78308. **Картины электронной диффракции от микрофибрилл целлюлозы *Valonia*. Престон, Рипли** (Electron diffraction diagrams of cellulose microfibrils in *Valonia*. Preston R. D., Ripley G. W.), Nature, 1954, **174**, № 4419, 76—77 (англ.)

Методом электронной диффракции исследована структура микрофибрилл целлюлозы водоросли *Valonia*. Экваториальные дуги на электронограммах обусловлены наличием межплоскостных расстояний 3,9; 5,4 и 6,1 А. Сопоставление электронограмм препаратов с соответствующими электрономикроскопич. снимками позволяет заключить, что молекулярные цепи целлюлозы расположены вдоль длины микрофибрилл. Ю. Л.

78309. **Рассеяние рентгеновских лучей под малыми углами искусственным шелком, набухшим в растворах гидроокиси лития. Херманс, Вейдингер** (Small angle X-ray scattering of rayons swollen in lithium hydroxide solutions. Hermans P. H., Weidinger A.), J. Polymer Sci., 1954, **14**, № 76, 397—401 (англ.; рез. франц., нем.)

Кривые рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами различных образцов искусств. шелка, подвергнутых после набухания в воде дополнительному набуханию в 1—3 н. LiOH, характеризуются смещением максимума в область меньших углов по мере увеличения конц-ии LiOH. Набухание в 5 н. LiOH сопровождается уменьшением степени набухания, исчезновением максимума и появлением на кривых рассеяния точки перегиба, что, возможно, связано с внутрикристаллич. набуханием, не наблюдаемым для 3 н. LiOH. Однако в случае волокна Super Cordura исчезновение максимума происходит уже при 1 н. LiOH при отсутствии внутрикристаллич. набухания. Построение кривой по методу Гинье для образцов, не показывающих ни максимума, ни точки перегиба на кривых рассеяния не дает прямых линий. О. И.

78310. **Определение формы корпускулярных и цепевидных макромолекул методом рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами. Краткий** (Bestimmung der Gestalt von korpuskularen und fadenförmigen Makromolekülen nach der Röntgen-Kleinwinkelmethode. Kratky O.), Z. Elektrochem., 1956, **60**, № 3, 245—258. Diskuss. 258—261 (нем.)

Обзорный доклад и дискуссия по докладу. Библ. 50 назв. О. И.

78311. **Об ориентации кристаллитов полиэтилена в направлении *a*-оси. Ли Цзи-де, Волунгис, Стейн** (On *a*-axis orientation of polyethylene crystallites. Li Tsi Tieh, Volungis Richard J., Stein Richard S.), J. Polymer Sci., 1956, **20**, № 94, 199—201 (англ.)

Для выяснения ориентации кристаллов полиэтилена (**I**) при кристаллизации его из ориентированного расплава определялось изменение двойного лучепреломления (ДЛП) с т-рой на образцах пленки сшитого **I** толщиной в 1 *мм*, подвергнутой растяжению при т-ре 170° и последующему охлаждению до комнатной т-ры со скоростью 5 град/час при постоянной нагрузке. При 170° ДЛП имеет положительное значение. Увеличение ДЛП по мере снижения т-ры возрастает в интервале 120° (т-ры кристаллизации)—100°, после чего ДЛП резко уменьшается, достигая отрицательного значения при 90° и продолжая снижаться вплоть до комнатной т-ры. Отрицательное ДЛП при комнатной т-ре указывает на то, что *a*-ось кристаллов ориентирована параллельно направлению растяжения, что подтверждается также рентгенографически; *c*-ось кристаллов (ось цепи) расположена перпендикулярно направлению вытяжки аморфного полимера. О. И.

78312. **О тонкой структуре монозамещенных производных полиоксиэтилена. Керен, Рёш** (Zur Feinstruktur monosubstituierter Polyäthylenoxydderivate. Kehren M., Rösch M.), Melliand Textilber., 1956, **37**, № 4, 434 (нем.)

Приведены соображения, позволяющие объяснить большие межплоскостные расстояния и расстояния d_1 при рентгенографич. анализе монозамещ. полиоксиэтиленов под малыми углами. О. И.

78313. **О морфологии молекул фиброина шелка. Краткий** (Zur molekularen Morphologie des Seidenfibroins. Kratky O.), Monatsh. Chem., 1956, **87**, № 2, 269—280 (нем.)

Обзор. Библ. 23 назв. О. И.

78314. **Исследование кристалличности некоторых полимеров при помощи инфракрасной спектроскопии. Покровский Е. И., Котова И. П.,** Ж. техн. физики, 1956, **26**, № 7, 1456—1460

Получены ИК-спектры поглощения политетрафторэтилена (**I**), политрифторхлорэтилена (**II**) и полиэтилентерефталата (**III**) при т-рах от ~20 до 370°. Обнаружено, что интенсивности определенных полос (640, 657 и 791 $см^{-1}$ соответственно для **I**, **II** и **III**) изменяются с т-рой по S-образной кривой, точки перегиба которой соответствуют т-рам начала и конца плавления исследованных полимеров. На основании измерений интенсивности указанных полос определена степень кристалличности. Получены также спектры полистирола, полиметилметакрилата и полиизобутилена; показано, что при т-рах ниже т-ры стеклования изменения в спектрах отсутствуют, а выше этой т-ры изменения весьма незначительны. Ю. Л.

78315. **Инфракрасные спектры полиэтилена и *н*-парафинов с длинной цепочкой. Фергусон** (Infrared spectra of polyethylene and long chain *n*-paraffins. Ferguson Eldon E.), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 5, 1115 (англ.)

Указывается на трудности интерпретации данных, по-

лученных из наблюдения ИК-спектров поглощения кристаллич. полиэтилена и *н*-парафинов. К ним относятся: неожиданное отсутствие полосы поглощения деформационных колебаний групп CH_2 у 1300—1400 *см*$^{-1}$ в кристаллич. состоянии, т. к. полосы поглощения 1310, 1355 и 1370 *см*$^{-1}$ относятся к аморфной фазе, а 1380 — к колебаниям групп CH_3; ряд равноотстоящих полос поглощения в области 1180—1300 *см*$^{-1}$, отнесенных к деформационным колебаниям групп CH_2, для которых в кристаллах эйкозановой к-ты поляризация соответствует колебаниям перпендикулярно углеродной цепочке, имеет такую же поляризацию, как и полоса поглощения групп CH_2 у 720 *см*$^{-1}$. Е. П.

78316. Независимое измерение содержания аморфной фазы в полимерах. Миллер, Уиллис (An independent measurement of the amorphous content of polymers. Miller R. G. J., Willis H. A.), J. Polymer Sci., 1956, **19**, № 93, 485—494 (англ.; рез. нем., франц.)

Описан метод колич. определения при помощи ИК-спектров поглощения процента аморфной фазы в полимерах. Для анализа используются полосы, исчезающие при 100%-ной кристаллизации полимера и появляющиеся при его плавлении. В полиэтилентерефталате использовались полосы поглощения 790, 898 и 1020 *см*$^{-1}$, в полиэтилене — полоса поглощения 1305 *см*$^{-1}$, в политетрафторэтилене 770 *см*$^{-1}$. В полиэтилене (толщина пленок 150—250 μ) для колич. измерений определялась толщина образцов, а в политетрафторэтилене (толщина 4μ) использовался внутренний эталон для избежания нагревания образцов выше т-ры плавления полимера. Результаты измерений хорошо согласуются с данными, полученными путем рентгеноструктурного анализа и дилатометрич. методом. Измерения на ориентированных пленках показали, что содержание аморфной фазы и кристаллической (измеренное рентгенографически) одновременно уменьшается или увеличивается. Это, по мнению авторов, свидетельствует о том, что подлинно аморфная часть и кристаллиты не представляют всего полимера, присутствующего в пленке. Е. П.

78317. Об определении содержания метильных групп в полиэтиленах. Словинский, Уолтер, Миллер (On the determination of methyl content in polyethylenes. Slowinski E. J., Jr, Walter H., Miller R. L.), J. Polymer Sci., 1956, **19**, № 92, 353—358 (англ.; рез. нем., франц.)

Разработана методика колич. определения соотношения числа групп CH_3 и CH_2 в полиэтилене. Определения производились на инфракрасном двулучевом спектрометре Перкин — Эльмер 21 с призмой NaCl в области 7—7,6 μ по полосе поглощения 1378 *см*$^{-1}$, соответствующей деформационным колебаниям групп CH_3. При измерениях учитывалось наложение полосы поглощения групп CH_2 у 1370 *см*$^{-1}$. Для определения соотношения коэфф. поглощения были использованы эталонные *н*-парафины: $C_{28}H_{58}$— октанозан; $C_{36}H_{74}$— гексатриаконтан, $C_{58}H_{118}$— октапентакозан. Было определено кол-во групп CH_3 в ряде образцов и найдена связь между плотностью и степенью разветвленности полиэтилена. При увеличении мол. веса от 10 000 до 100 000 разветвленность уменьшается прямо пропорционально ему. Описан метод синтеза октапентаконтана. Е. П.

78318. Интервал плавления поликристаллических полимеров и сополимеров. Дол (The melting range of semicrystalline polymers and copolymers. Dole Malcolm), J. Polymer. Sci., 1956, **19**, № 92, 347—352 (англ.; рез. нем., франц.)

Исходя из представлений о том, что большой интервал т-р плавления кристаллич. полимеров связан с различиями в размерах кристаллитов и, следовательно, с различиями в поверхностной энергии на границе раздела, развита теория т-р плавления кристаллитов, весовая доля для которых в полимере, составленном из кристаллизующихся единиц А и некристаллизующихся единиц В, наибольшая. Это отличает развитую теорию от теории Флори (Flory P. J. Principles of polymer chemistry. New York, Cornell University Press, Ithaca, 1953, p. 567) рассматривающей т-ры плавления кристаллитов наибольшей длины. Исходя из ур-ния Релея, примененнго Досталем для объяснения т-р плавления НК (Dostal H., Oesterr. Chem. Ztg., 1938, **41**, 20) $dT = -(\gamma T/\Delta H_f)\,dA$, где A — площадь поверхности раздела, T — абс. т-ра, γ — напряжение на границе раздела и ΔH_f — теплота плавления, и пренебрегая температурной зависимостью γ и ΔH_f, автор получил ур-ние для изменения т-ры плавления полимера в предложении, что кристаллиты имеют форму цилиндра, диаметр сечения которого равен их длине ζ: $\ln(T_m/T_0) = -6\gamma/\Delta H_f\rho\zeta$ (T_m — т-ра плавления полимера, T_0 — то же для полимера, имеющего площади поверхности раздела, которыми можно пренебречь, ρ — плотность полимера). Введение в полимер единиц В вызывает необходимость подстановки в полученное ур-ние средневесовой длины кристаллита, даваемой ур-нием: $\bar{\zeta}_w = \zeta_0 \sum_{i=1}^{A} i\bar{w}_i$ (ζ_0 — длина единицы А, i — число единиц А, способных к кристаллизации в последовательности единиц А и В, $\bar{w}_i$ — весовая доля среди единиц А групп А, длиной i):

$$\bar{w}_i = (A-1)!\,(A+B-1-i)!\times$$
$$\times iB\,(B+1)/(A-i)!\,(A+B)!,$$

А и В — число единиц А и В в молекуле. Отсюда получается $\zeta_w = \zeta_0[1+2A/B] = \zeta_0[(1+N_A)/(1-N_A)]$ (N_A — молярная доля кристаллизующихся единиц). Принимая, что длина цилиндрич. кристаллита равна ζ_w, можно получить ур-ние

$$\ln(T_m/T_0) = 6\gamma(N_A-1)/\rho\zeta_0\Delta H_f(N_A+1) \quad (1),$$

позволяющее вычислить понижение т-ры плавления благодаря уменьшению размеров кристаллитов, когда понижается молярная доля кристаллизующихся единиц. Применение ур-ния проиллюстрировано на полиэтилентерефталате, для которого дана зависимость T_m от молярной доли кристаллизующихся единиц. Понижение т-ры плавления, предсказываемое ур-нием (1), совпадает с понижением т-ры по ур-нию Флори $(1/T_m) - (1/T_0) = -(R/\Delta H_f)\ln N_a$. Это указывает на то, что нельзя пренебрегать эффектами, связанными с изменением свободной поверхностной энергии. Пренебрежение этими эффектами приводит к тому, что теплота плавления, вычисленная по ур-нию Флори из зависимости $1/T_m$ от $\ln N_a$, дает значение 11,5 *кал/г*, в то время как эксперим. значение теплоты равно 30 *кал/г*. Ю. Л.

78319. Аномальное увеличение объема в области плавления для полиэтилентерефталата. Иберрейтер, Хольвег, Ортман (Anomale Volumendilatation im Aufschmelzbereich von Polyäthylenterephthalat. Ueberreiter Kurt, Hohlweg Elmah, Orthmann Hans-Joachim), Kolloid-Z., 1956, **147**, № 1-2, 82—83 (нем.)

Показано, что при нагревании полиэтилентерефталата, полученного быстрым охлаждением из расплава, на кривых зависимости уд. объема от т-ры, полученных при различных скоростях нагревания, в области 100—120° наблюдается незначительное уменьшение объема, связанное с рекристаллизацией. В области 160—200° уд. объем резко увеличивается до значений, во много раз превышающих объем расплава при 280°; при >280° уд. объем возвращается к обычным значениям. Ю. Л.

78320. Плотность аморфного полиэтилентерефталата. Томпсон, Вудс (Density of amorphous polyethy-

lene terephthalate. Thompson A. B., Woods D. W.), Nature, 1955, **176**, № 4471, 78—79 (англ.)

Показано, что степени кристалличности вытянутого при нагреве полиэтилентерефталата, оцененные по изменению плотностей и методом ИК-спектров, не совпадают между собой. В первом случае степень кристалличности заметно ниже, чем во втором. Автор объясняет указанное расхождение влиянием микропустот, образующихся в волокне при высоких степенях вытяжки, на значения плотности. Исходя из значений степени кристалличности, определенной спектроскопич. путем, плотности изучаемого образца и плотности кристаллич. фазы, авторы рассчитали для ряда образцов соответствующие значения плотностей аморфной области. Показано, что плотность аморфной области падает с увеличением степени кристалличности. Увеличение скоростей прядения и применение термообработки для вытянутых волокон замедляют снижение плотности аморфной области. Авторы делают вывод о постепенном изменении характера аморфных областей с увеличением кристалличности. Э. Ф.

78321. **Приведенное уравнение вязкоэластического поведения аморфных полимеров в области перехода. Тобольский, Катсифф** (Reduced equation for viscoelastic behavior of amorphous polymers in the transition region. Tobolsky A. V., Catsiff E.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 16, 4204—4208 (англ.)

Предложено ур-ние соответственных состояний для описания вязко-эластических свойств аморфных полимеров в области перехода, отличающееся от предложенного ранее (Baschoff J., Catsiff E., Tobolsky A., J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 3378) наличием вместо пяти трех параметров: $Y = [\lg E_{r,T}(t) - (^1/_2)\lg \times E_1E_2]/[(^1/_2)\lg(E_1/E_2)] = -\operatorname{erf}[(100/T_d)(\lg t + 1{,}45) - f(T/T_d)]$. Здесь: $E_{r,t}(t)$ — отношение напряжения к деформации для образца, поддерживаемого при постоянной деформации в момент времени t при т-ре T; E_1 и E_2 — квазистатич. модули в стеклообразном и эластич. состояниях; T_d — характеристич. т-ра, связанная с т-рой стеклования или равная ей; $\operatorname{erf} x = 2\pi^{-1/2}\int_0^x \exp(-x^2)\,dx$ — интеграл ошибок. Из ур-ния можно для любого момента времени вычислить релаксационный модуль, если известны T_d, E_1 и E_2. Рассмотрено построение зависимости модуля в момент t от т-ры, для чего составлены таблицы значений величин, входящих в ур-ние, и определение T_d из эксперим. данных по температурной зависимости модуля. На основании ур-ния установлена связь максимальной кажущейся энергии активации релаксации с T_d вида: $(\Delta H)_{макс} = 1{,}65T_d^2$. Ю. Л.

78322. **Влияние приложенных сил на переходы второго рода в каучуках. Уолл, Миллер** (Applied Force and Second Order Transitions of Rubber. Wall F. T., Miller Donald G.), J. Polymer Sci., 1954, **13**, № 68, 157—165 (англ.)

Определены переходы т-ры второго рода (T) трех видов натурального каучука в зависимости от удлинения (т. е. приложенного напряжения) путем определения зависимости длины образца от т-ры. Показано, что T понижается с увеличением приложенной к образцу силы и для данной силы возрастает с увеличением степени сшитости. Исходя из представлений о том, что переход 2-го рода связан с началом вращения сегментов полимерной цепи, авторы считают, что приложение напряжений приводит к выпрямлению цепи и увеличению расстояний между соседними цепями; в результате этого цепи или их существенные участки получают большую свободу перемещения, чем в нерастянутом состоянии. Поэтому при т-рах, близких к т-рам начала вращения сегментов, собственное тепловое движение цепи способствует началу вращения при более низкой т-ре. Распутывание цепей и снижение T возрастает с ростом напряжения до определенного предела; далее влияние напряжений сказывается значительно меньше. Влияние поперечных связей между цепями сказывается в увеличении затруднений вращения сегментов и повышении модуля, затрудняющего распутывание цепей. Гипотеза о вращении сегментов обсуждена также в связи с данными о влиянии набухания на т-ры перехода. Ю. Л.

78323. **Свойства некоторых пластмасс при динамическом растяжении. Максуэлл, Харрингтон, Моника** (Tensile impact properties of some plastics. Maxwell Bryce, Harrington T. P., Monica Robert E.), Plastics, 1953, **18**, № 188, 88—91 (англ.)

В развитие ранее опубликованной работы (Maxwell B., Harrengton J. T., Trans. ASME, 1952, **74**, № 4) изучены механич. свойства образцов полиметилметакрилата, винилхлоридацетатного сополимера, этилцеллюлозы и найлона при динамич. растяжении (ударных нагрузках). Построены теоретические кривые нагрузка — деформация для различных скоростей испытания. Показано, что предел текучести растет линейно с логарифмом скорости деформации. С ростом т-ры предел текучести уменьшается. На кривых зависимости энергии разрыва от скорости растяжения наблюдаются два резких спада, связанных соответственно с максим. скоростью скольжения цепей и максим. скоростью развертывания цепей полимера. Прибавление пластификатора увеличивает энергию, поглощаемую при разрыве. Сделан вывод, что для характеристики свойств пластмасс необходимо проведение испытаний в широком интервале скоростей деформаций и при всех т-рах, при которых будет производиться эксплуатация изделий. И. С.

78324. **Течение поливинилхлорида под действием больших сил. Каргин В. А., Соголова Т. И.,** Докл. АН СССР, 1956, **108**, № 4, 662—664

Показано, что поливинилхлорид при исследовании в лабор. условиях не обладает истинной текучестью; в то же время известно, что при технологич. обработке он проявляет текучесть. С целью объяснения этого явления изучены свойства поливинилхлорида, подвергнутого прогреву при 180° и вальцеванию при этой же т-ре в течение того же времени. В первом случае исследованные образцы уже через час обработки теряют растворимость, в то время как во втором случае растворимость их не меняется. Приведенная вязкость образцов также не меняется в течение первых нескольких часов вальцевания. Поскольку при вальцевании, несмотря на структурирующее действие прогрева, образцы остаются растворимыми, авторы заключают, что сильные механич. воздействия вызывают в поливинилхлориде деструктивные процессы. При этом процесс структурирования компенсируется процессом деструкции. В этих условиях течение может осуществляться не за счет перемещения отдельных молекул, а за счет вызываемых большими силами разрывов цепных молекул или образованных ими пространственных структур. В результате деструкции возникает возможность необратимого перемещения отдельных, ранее взаимно связанных, элементов структуры. Однако, поскольку деструкция компенсируется структурированием, полимер способен к течению только в моменты воздействия больших сил, т. е. процесс течения, названный авторами «хим. течением», есть сопряженный процесс механич. деструкции и структурирования, связанного с окислением полимера. Ю. Л.

78325. **Термомеханическое исследование процесса образования и строения неплавких и нерастворимых *р*-крезольноформальдегидных смол. Игонин Л. А., Красулина Н. А., Каргин В. А.,** Коллоид. ж., 1956, **18**, № 1, 34—37

При помощи динамометрич. весов исследованы механич. свойства *п*-крезольноформальдегидных смол различной степени поликонденсации, полученных при нагревании

ХИМ

смесей новолачных *n*-крезольных смол с различными кол-вами гексаметилентетрамина (**I**). По мере увеличения содержания **I** т-ра стеклования смолы T_g повышается и при 10% **I** достигает 180—190°. Т-ра вязкого течения смолы лежит выше т-ры ее хим. стойкости. По мере протекания поликонденсации T_g смол повышается, пока не достигнет т-ры, при которой осуществляется поликонденсация, и в силу резкого возрастания вязкости системы р-ция прекращается. Введение 10% диоктилсебацината (**II**) в исходную смолу снижает T_g до 140—145° и превращает образец в низкомолекулярное стекло; при 20% **II** и более в смоле проявляются все три физ. состояния аморфных линейных полимеров. Н. П.

78326. **О разрывности температурного коэффициента скорости ультразвуковых волн в полимерных материалах. Уорк** (On the discontinuity in the temperature coefficient of the velocity of ultrasonic waves in polymeric materials. Work Richard N.), J. Appl. Phys., 1956, **27**, № 1, 69—72 (англ.)

Разрывное изменение температурного коэфф. скорости звука (v) объясняется скачкообразным изменением коэфф. термич. расширения в-ва при т-ре стеклования (T_g). Это объяснение согласуется с наблюдаемой зависимостью объема в-ва от т-ры (T), с одной стороны, и скорости звука от т-ры и давления (p), с другой. Особенности температурной зависимости скорости звука обусловлены в основном зависимостью модуля упругости (M) от плотности в-ва. При отсутствии релаксационных эффектов и равенстве нулю величины $(\partial v/\partial T)_V$ можно выразить зависимость M в-ва от уд. объема (V) через температурный коэфф. скорости звука и коэфф. термич. расширения (β): $V/M\,(\partial M/\partial V)_T = 2/\beta v\,(\partial v/\partial T)_p - 1$. Б. К.

78327. **Применимость смол аралдит D для исследования фотоэластичности. Рао** (The suitability of araldite D resin in photoelastic investigations. Rao C. L. Amba), Brit. J. Appl. Phys., 1956, **7**, № 6, 229 (англ.)

Рассмотрены преимущества смол типа аралдит D перед смолами аралдит B при изучении фотоэластич. свойств. Ю. Л.

78328. **Механизм поляризации поликапролактама при различных температурах. Арьев А. М., Новосильцев Н. С.** Тр. н.-и. физ.-матем. ин-та Ростовск. н/Д ун-та, 1955, **27**, № 6, 105—110

Путем осциллографич. снятия кривых разряда в интервале т-р 20—85° изучены диэлектрич. свойства различных неэкстрагированных образцов поликапролактама, взятых в виде ленты и пленки. Отклонение от прямолинейности кривых разряда, по мнению авторов, свидетельствует об одновременном протекании в полимерных в-вах нескольких процессов с различными временами релаксации. С увеличением т-ры активное сопротивление падает, а емкость увеличивается. На основании значений емкости и активного сопротивления было вычислено время релаксации τ. Вследствие очень резкого снижения сопротивления с повышением т-ры время релаксации τ с ростом т-ры также уменьшается. Диэлектрич. свойства поликапролактама и характер их температурной зависимости в значительной мере определяются влиянием низкомолекулярных примесей и, в особенности, мономера. Э. Ф.

78329. **Химия высокомолекулярных соединений. Химия кремния. Имото, Кумада** (高分子化學.シリコーンの化學.井本稔,熊田誠), 化學, Karaку, Chemistry, 1955, **10**, № 6, 15—18 (япон.)

Обзор за 1954 г. Библ. 26 назв. Ю. Л.

78330. **Механизм образования высокополимерных молекул. II. Имото, Оцу** (高分子化學. 高分子の生成機構,. II. 井本稔,大津隆行), 化學, Karaку, Chemistry (Kyoto), 1955, **10**, № 8, 18—21 (япон.)

Обзор. Библ. 54 назв. Ю. Л.

78331. **Механизм полимеризации. Имото, Такэмото** (高分子化學. 重合反應の機構, 井本稔, 竹本吉一), 化學, Karaку, Chemistry (Kyoto), 1955, **10**, № 7, 15—17 (япон.)

Обзор. Библ. 51 назв. Ю. Л.

78332. **Прививочная сополимеризация. Имото** (グラフト重合. 井本稔), 有機合成化學協會誌, Юки госэй кагаку кёкайси, J. Soc. Organ. Synth. Chem. Japan, 1956, **14**, № 1, 10—19 (япон.)

Обзор. Библ. 28 назв. А. З.

78333. **Теломеризация. Асахара, Окадзаки** (テロメリゼーション, 淺原照三, 岡崎英博), 有機合成化學協會誌, Юки госэй кагаку кёкайси, J. Soc. Organ. Synth. Chem. Japan, 1956, **14**, № 1, 42—47 (япон.)

Обзор. Библ. 66 назв. И. Ц.

78334. **Химия каучука в 1954 году Имото, Миноура, Кирияма** (高分子化學». 1954 年のゴム化學. 井本稔» 箕浦有二, 桐山茂), 化學, Karaку, Chemistry (Kyoto), 1955, **10**, № 11, 16—16 (япон.)

Обзор. Библ. 61 назв. Ю. Л.

78335. **Производные сульфиновых кислот как ускорители полимеризации метилметакрилата. Брауэр, Бернс** (Sulfinic acid derivatives as accelerators in the polymerization of methyl methacrylate. Brauer G. M., Burns F. R.), J. Polymer Sci., 1956, **19**, № 92, 311—321 (англ.; рез. франц., нем.)

Из *n*-толуолсульфиновой к-ты и ряда алифатич., ароматич. и гетероциклич. аминов получены соответствующие соли, которые ускоряют полимеризацию метилметакрилата, инициированную перекисью бензоила, под действием ультразвука при 37°. При этом получается менее окрашенный полиметилметакрилат (**I**), чем с применением системы перекись — амин. Эффективность действия солей в зависимости от амина уменьшается в ряду: ароматич. — алифатич.— гетероциклический. Увеличение длины углеводородной цепи в алифатич. аминах повышает эффективность действия соответствующих солей. В случае солей ароматич. аминов получается окрашенный I, в случае алифатич.— бесцветный. В случае соли метиланилина и *n*-толуолсульфиновой к-ты получается **I**, физ.-мех. свойства которого (сопротивление надавливанию и упругое восстановление) приближаются к свойствам **I**, полученного с применением аминов. И. Т.

78336. **Исследования окислительно-восстановительной полимеризации винилацетата. IV. Полярографическое определение перекиси бензоила и его применение к рассмотрению механизма редокс-катализаторов. V. Промотирующий эффект различных аминов. VI. Механизм инициирования системой: дифениламинсульфиновая кислота — перекись бензоила. VII. Промотирующее влияние диметиланилина. Укита** (酢酸ビニルの Redon 重合に關する研究. 第4報. 過酸化ベンゾイルのポーラログラフによる定量ならびに Redox) 觸媒機構の考察に對する應用. 第5報. 各種アミン類の重合促進效果について. 第6報. ジフェニルアミンースルフイン酸—過酸化ベンゾイル系觸媒機構について. 第7報. ジメチルアニリンの重合促進効果について. 浮田純二)» 高分子化學», Кобунси кагаку, Chem. High. Polymers, 1953, **10**, № 101, 371—386; № 102, 441—447 (япон.)

Сообщение IV. Полярографич. методом изучалось разложение $(C_6H_4COO)_2$ (**I**) в среде различных редокс-катализаторов. Скорость разложения **I** *n*-хлорбензосульфиновой к-той очень мала и более высокая в системе Fe-сульфиновая к-та — **I**. Скорость пропорциональна кол-ву Fe^{3+}-иона. Каталитич. действие этой системы приписывается в основном редокс-реакции, в которой ион Fe является промежуточным соединением. Порядок эффективности металлов при разложении **I** в системах металл — сульфиновая к-та — **I**: $Cu > Fe \gg Mn > CO$.

Сообщение V. Обнаружено, что следы различных аминов промотируют полимеризацию винилацетата в р-ре в присутствии окислительно-восстановительной смеси *n*-хлор-

бензолсульфиновая к-та (**II**) + перекись бензоила (**III**). При промотировании дифениламином (**IV**) при 40° наиболее эффективна смесь **IV** : **III** = 0,07 : 1. Удаление **II** из каталитич. смеси приводит к исчезновению каталитич. активности, в то время как добавление солей железа увеличивает активность. Изучено промотирующее действие N, N′, дифенилбензидина.

Сообщение VI. Доказано наличие тетрафенилгидразина (**V**) в продуктах р-ции **IV** с **III** путем конверсии **V** в N-нитрозодифениламин, определявшийся полярографически. Сравнительные опыты по полимеризации винилацетата показали, что **V** и **IV** оказывают одинаковое ускоряющее влияние в окислительно-восстановительных системах. В окислительно-восстановительной системе: **IV** — сульфиновая к-та — **III**, последняя распадается с образованием бензоатных и дифениламинных радикалов.

Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 3, **8688**—8689. T. Katsurai

Сообщение VII. Исследовано влияние $C_6H_5N(CH_3)_2$ **VI** на редокс-полимеризацию винилацетата. Для высокой конверсии наиболее эффективный катализатор — эквивалентная смесь **VI** с **II** и **III**. Смесь **VI** и **II** также эффективны, но смесь **VI** и **III** менее эффективна. На эти катализаторы оказывают промотирующее влияние р-рители CH_3OH и C_2H_5OH, не влияют CH_3COCH_3 и $C_2H_5OCH_3CO$, ингибирующее действие оказывает O_2. Сообщение III см. РЖХим, 1955, 51696.

Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 13, 9321. K. Inouye.

78337. Процессы обрыва при заторможенной полимеризации. Аньон (Termination processes in retarded polymerization. Onyon P. F.), Chemistry and Industry, 1955, № 38, 1180 (англ.)

Анализируя данные по заторможенной полимеризации стирола (РЖХим, 1956, 22630) и винилацетата (РЖХим, 1956, 16315), автор делает вывод о том, что при полимеризации стирола, ингибируемой фенольными соединениями, константа скорости р-ции между радикалами различной природы намного больше среднегеометрич. из констант скоростей р-ций между одинаковыми радикалами. Т. Г.

78338. О кинетике полимеризации в среде осадителей. Мага (Sur la cinetique de polymérisation en milieu precipitant. Mogat Michel), J. Polymer Sci., 1956, **19**, № 93, 583—585 (франц.)

Автор считает, что аргументы, приводимые Брейтенбахом и Шиндлером (РЖХим, 1956, 47191), против предложенной им схемы полимеризации хлорвинила (РЖХим, 1956, 10005) не противоречат этой схеме, а в ряде случаев подтверждают ее. А. П.

78339. Диффузионная кинетика при полимеризации метилметакрилата и стирола. Робертсон (Diffusion control in the polymerizations of methyl methacrylate and styrene. Robertson E. R., Miss), Trans. Faraday Soc., 1956, **52**, № 3, 426—437 (англ.)

Исследована кинетика полимеризации метилметакрилата в массе и в р-ре этилацетата и стирола в массе при различных глубинах превращения (т-ра полимеризации 40—120°, инициаторы — перекись бензоила, динитрил азодиизомасляной к-ты, *трет*-бутилперекись и перекись лауроила) и определены мол. веса образующихся полимеров. Ур-ния, выведенные для начальной стадии р-ции, применимы только до глубины превращения 10—20%; при большей глубине, вследствие уменьшения константы скорости р-ции обрыва и эффективности инициирования, наблюдается возрастание и скорости полимеризации и мол. веса полимера; при глубине превращения >50%, в результате уменьшения константы скорости роста цепи, скорость реакции и мол. вес полимера понижаются. Указывается, что кинетич. особенности при большой глубине превращения (гель-эффект) могут быть охарактеризованы произведением: $(V_x/V_0) \cdot (P_x/P_0)$ (V_0 и P_0 — скорость полимеризации и средняя степень полимеризации в начальной стадии р-ции; V_x и P_x — те же величины при глубине превращения x). Полученные результаты рассмотрены в свете представлений о кинетике бимолекулярных р-ций, скорость которых определяется скоростью диффузии реагирующих молекул (Rabinowitch, Trans. Faraday Soc., 1937, **33**, 1225). А. П.

78340. О гель-эффекте при эмульсионной полимеризации стирола. Герренс (Über den Geleffekt bei der Emulsionspolymerisation von Styrol. Gerrens H.), Z. Elektrochem., 1956, **60**, № 4, 400—404 (нем.)

Исследована кинетика эмульсионной полимеризации стирола при 40—60°; инициатор — K_2SO_8. После исчерпания капелек мономера (глубина превращения 45%) скорость полимеризации уменьшается по ур-нию 1-го порядка относительно конц-ии мономера; однако после достижения глубины превращения 65% уменьшение скорости р-ции происходит медленнее, чем это требует ур-ние 1-го порядка. Полученные результаты автор объясняет увеличением конц-ии свободных радикалов в полимерно-мономерных частицах при достаточно большой глубине превращения вследствие того, что благодаря высокой вязкости в частичках возрастает время между моментом попадания радикала в частичку и моментом его взаимодействия с другим радикалом, ранее находившимся в частичке. Показано, что изменение конц-ии радикалов в частицах в зависимости от условий полимеризации может быть описано ур-нием $\lg(C—0{,}5) = \lg\{(V \cdot P/t_1) \cdot \exp[18500/RT]\} — 4{,}44 + 5{,}09 \cdot 10^{-2}\, U$, ($C$ — конц-ия радикалов в полимерно-мономерной частице, V — объем частицы, P — средняя степень полимеризации полимера, t_1 — время между моментами попадания 1-го и 2-го радикалов в частицу, U — глубина превращения). А. П.

78341. Исследование относительной реакционной способности мономеров при совместной полимеризации. Кубоути (Research on relative reactivities of monomers in copolymerization. Kubouchi Yoshihiko), Repts Electr. Commun. Lab., Nippon Telegr. and Teleph. Public Corp., 1955, **3**, № 7, 25—33 (англ.)

Из состава полимеров, образующихся при совместной полимеризации винилхлорида с метилакрилатом и винилиденхлорида с метилакрилатом и винилацетатом в массе и в р-ре ацетона при 50°, рассчитаны константы совместной полимеризации r_1 и r_2. Показано, что значения этих констант зависят от исходных конц-ий мономеров и глубины превращения. Рассмотрены возможные причины этого явления. А. П.

78342. Совместная полимеризация двуокиси серы и 1-гексадецена в растворе хлороформа. Дейнтон, Айвин, Шэрд (The copolymerization of sulphur dioxide and 1-hexadecene in chloroform solution. Dainton F. S., Ivin K. J., Sheard D. R.), Trans. Faraday Soc., 1956, **52**, № 3, 414—425 (англ.)

Исследована кинетика совместной полимеризации 1-гексадецена и SO_2 в р-ре $CHCl_3$ при 20—40°; инициаторы — перекись бензоила и β-излучение $Sr^{90} + Y^{90}$. Обнаружено явление предельной т-ры — т-ры, выше которой, при данном соотношении конц-ий мономеров, скорость полимеризации равна нулю. Из данных по зависимости предельной т-ры от конц-ии мономеров рассчитан тепловой эффект р-ции образования 1 : 1-сополимера $\Delta H = -19{,}2 \pm 1{,}2$ *ккал/моль*; значение для ΔH, найденное с помощью изотермич. калориметра, равно $-20{,}05 \pm 0{,}1$ *ккал/моль*. Энтропия р-ции равна $-66{,}7 \pm 0{,}5$ энтр. ед. (стандартное состояние 1 *моль/л* для каждого мономера). Высказано предположение об образовании в ходе р-ции комплекса олефин — SO_2 (1 : 1). А. П.

78343. Совместная полимеризация винилсиланов. Томпсон (Copolymerizations of vinyl silanes. Thompson B. R.), J. Polymer Sci., 1956, **19**, № 92, 373—377 (англ.; рез. нем., франц.)

Исследована совместная полимеризация различных винилсиланов с монохлорстиролом (смесь *о*-и *п*-изомеров)

(I), винилхлоридом (II) и акрилонитрилом (III) в р-ре ацетона при 50°; инициатор — перекись диацетила. Определены константы совместной полимеризации винилсиланов с II и III. Для r_1 (индекс 1 относится к мономеру II (первая цифра) или соответственно III) получены следующие значения: винилтриметокси 0,8, 6,0, винилтриэтокси 0,9, 4,5, винилтриизопропокси 0,8, 6,5 винилметилдиэтокси 1,2, 6,0 винилэтилдиэтокси 1.0, 9,0 винилфенилдиэтокси 0,7, 8,3, аллилтриэтокси 2,0, 1,7, пропенилтриэтокси 8,0, 20,0, 2-бутенилтриэтокси 0,4, 10,0, Δ^3-циклогексенилтриэтокси 0,4, 12,0, 6-триэтоксисилилбицикло-(2,2,1)-гептен-2 1,6, 0,7, α-хлорвинилтриэтокси 0,2, 0,7; константа r_2 во всех случаях равна нулю. С I исследованные винилсиланы совместных полимеров не образуют. А. П.

78344. Полимеризация в твердом состоянии, инициированная быстрыми электронами. Лотон, Грабб, Балуит (A solid state polymerization initiated by high-energy electrons. Lawton E. J., Grubb W. T., Balwit J. S.), J. Polymer. Sci., 1956, 19, № 93, 455—458 (англ.; рез. нем., франц.)

Исследована полимеризация гексаметилциклотрисилоксана (I) (т. пл. 64°) под действием быстрых электронов (800 *кв*) при 10—100°. Показано, что при т-рах ниже т-ры плавления I скорость р-ции возрастает с т-рой, а при т-рах выше т-ры плавления — резко уменьшается практически до нуля, что, по мнению авторов, связано с особой пространственной ориентацией молекул в твердом в-ве, благоприятствующей р-ции роста цепи. Отмечается, что скорость р-ции тем выше, чем ниже интенсивность излучения (при данной дозе). Под действием динитрила азодиизомасляной к-ты (60°) и перекиси бензоила (80°) I не полимеризуется. А. П.

78345. Ионная полимеризация. V. Молекулярный обрыв при катионной полимеризации стирола, катализированной четыреххлористым оловом. Эндрес, Овербергер (Ionic polymerization. V. Molecular termination in the cationic polymerization of styrene catalyzed by stannic chloride. Endres Gerard F., Overberger C. G.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 8, 2201—2205 (англ.)

Исследовано влияние анизола (I), тиофена (II), *n*-ксилола (III), *n*-хлоранизола (IV) и бензола (V) на мол. веса полимеров, образующихся при полимеризации стирола под действием $SnCl_4$ в р-ре $CCl_4 + C_6H_5NO_2$ при 0°; мол. веса рассчитывались из вискозиметрич. данных по ур-нию $[\eta] = 4{,}37 \cdot 10^{-4} M_n^{0{,}66}$. Найдено, что добавка в систему I, II, III и IV уменьшает мол. вес полимера; V на мол. вес полимера не влияет. Исходя из предположения о том, что р-ция обрыва при катионной полимеризации протекает как по мономолекулярному механизму, так и при взаимодействии иона карбония с молекулой стирола, и принимая, что введенные в систему ароматич. соединения реагируют с карбониевым ионом, обрывая молекулярные цепи, авторы вывели ур-ние для средней степени полимеризации образующегося при р-ции полимера: $1/P = (k_0/k_p)(1/M) + k_m/k_p + (k_r/k_p)(R/M)$, где k_p, k_0 и k_m — константы скоростей р-ций роста, мономолекулярного обрыва и обрыва на монометре, k_r — константа скорости р-ции взаимодействия карбониевого иона с ароматич. соединением, R и M — конц-ии добавленного ароматич. соединения и мономера соответственно. Показано, что выведенное ур-ние хорошо описывает полученные эксперим. данные. Рассчитаны значения K_r/K_p: для I 1,62±0,02; II 0,98±0,07; III (1,05±0,01)·10⁻²; IV (8,2±0,2)·10⁻³. Сообщение IV, РЖХим, 1956, 68281. А. П.

78346. Мгновенная полимеризация стирола трифторуксусной кислотой. Тросселл, Суд, Шварц, Станнетт (The instantaneous polymerization of styrene by trifluoroacetic acid. Throssell J. J., Sood S. P., Szwarc M., Stannett V.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 6, 1122—1125 (англ.)

При добавлении каплями стирола (I) к чистой трифторуксусной к-те (II) мгновенно образуется белый рыхлый полимер с выходом 100%; мол. вес его с повышением т-ры р-ции падает экспоненциально в соответствии с кажущейся энергией активации — 3,0 *ккал/моль*. При добавлении к I р-ра II в этилбензоле образуется низкомолекулярный продукт, имеющий строение сложного эфира, в котором к одной молекуле II присоединена одна или, возможно, несколько молекул I. Результаты объясняются различием протоно-донорных свойств II в среде II, где анионы II значительно стабилизованы ассоциацией с окружающими молекулами, и в углеводородной среде, где стабилизация не имеет места. Т. Г.

78347. Стабилизирующее действие сажи на полимерные материалы. Шварц (The action of carbon black in stabilizing polymeric materials. Szwarc M.), J. Polymer Sci., 1956, 19, № 93, 589—590 (англ.)

Частицы сажи имеют молекулярную структуру графита или поликонденсированных углеводородов. Поэтому они должны обладать способностью присоединять свободные радикалы (РЖХим, 1955, 45502). Этим можно объяснить стабилизирующее действие сажи, присутствующей в полимере, при воздействии радиации. Х. Б.

78348. Термическая деструкция поливинилхлорида. Грасси (The thermal degradation of polyvinyl chloride. Grassie N.), Chemistry and Industry, 1954, № 6, 161 (англ.)

Исследована кинетика термич. деструкции поливинилхлорида при 208—223°. Скорость выделения HCl возрастает линейно с глубиной р-ции. Полученные результаты рассмотрены в свете развитых ранее (РЖХим, 1955, 23479) представлений о механизме термич. деструкции поливинилхлорида: отщепление молекулы HCl от полимерной молекулы приводит к с[illegible]знию группировки ∼CH = = $CHCH_2CHCl$∼; в дальнейшем, в результате последовательного отщепления молекул HCl, в полимерной цепи возникает система сопряженных двойных связей. Энергия активности р-ции отщепления HCl от группировки ∼CH = $CHCH_2CHCl$ ∼ 28 *ккал/моль*. А. П.

78349. Действие ионизирующей радиации на длинноцепочечные олефины и ацетилены. Чарлсби (Effect of ionizing radiation of long-chain olefins and acetylenes. Charlesby A.), Radiation Research, 1955, 2, № 1, 96—107 (англ.)

Исследовано поведение молекул углеводородов с различной длиной цепи, с различной степенью ненасыщенности и с различным положением двойной и тройной связей под действием излучения реактора. Доза облучения выражалась в «единицах реактора» *R* (поток медленных нейтронов, равный 10^{17} нейтронов на 1 *см*², производящий такой же эффект, как $45 \cdot 10^6$ *рентген* γ-излучения). Наблюдавшееся сшивание молекул исследовалось описанным ранее способом по изменению точки плавления (РЖХим, 1956, 71239). Сравнение парафиновых, олефиновых и ацетиленовых углеводородов с одинаковой длиной цепи показало, что с увеличением ненасыщенности энергия, требующаяся на одно сшивание, уменьшается, но р-ция не переходит в цепную. При передвижении двойной связи к центру доза облучения, необходимая для сшивания, возрастает. Более длинные молекулы сшиваются легче. *Транс*-изомеры превращаются в *цис*- и наоборот. Первый процесс приблизительно в 2 раза более вероятен, чем второй. Облучение сначала снижает т-ру плавления, которая после достижения некоторой дозы снова увеличивается. Последнее автор объясняет тем, что *транс*-изомеры имеют более высокую т-ру плавления, чем *цис*-изомеры. При дозе 10 *R* мол. вес, определяемый эбулиоскопически, изменялся для *цис*-2-октадецена от 258 до 594, для *цис*-7-октадецена от 260 до 510, для *транс*-3-окта-

ХИМ

децена от 259 до 485. Вводя индекс сшивания γ, равный отношению числа сшитых молекул к первоначальному их числу, автор выводит ф-лу для среднего мол. веса: $M_{ср} = M_0/(1-0,5\gamma)$, где M_0 — начальный мол. вес. $M_{ср}$ для указанных в-в при дозе 10 R равен 462. Энергия, необходимая для образования свободной валентности у углеродных атомов, для предельных углеводородов равна 16, для олефиновых 9,7, для ацетиленов 6,5 *эв*. Для смешивания двух молекул необходима энергия, которая в 2 раза больше указанной. В. С.

78350. Радиационная химия углеводородных полимеров. Полиэтилен, полиметилен и октакозан. Миллер, Лотон, Балуит (The radiation chemistry of hydrocarbon polymers: polyethylene, polymethylene and octacosane. Miller A. A., Lawton E. J., Balwit J. S.), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 5, 599—604 (англ.)

Исследовано действие быстрых электронов (800 *кв*) на полиэтилен (**I**), полиметилен (**II**) и октакозан (**III**). Число поперечных связей оценивалось по набуханию, ненасыщенность — бромированием и с помощью ИК-спектроскопии, мол. веса (в случае **III**) — криоскопически. Найдено, что в случае **I** выходы р-ций образования поперечных связей $G_{пс} = 3,4-4,6$, водорода $G_{H_2} = 5,7$, углеводородов $(C_2 - C_5)$ $G_y = 1,0$, двойных связей (*транс*-виниленовых) $G_{C=C} = 2,2$; в случае **II** $G_{H_2} = 5,4$, $G_{C=C} = 2,2$; в случае **III** $G_{пс} = 3,1$, $G_{H_2} = 4,3$, $G_y (C_1 - C_8) = 0,5$, $G_{C=C} = 1,9$. Предложена следующая схема процессов, приводящих к образованию поперечных связей при облучении углеводородов: $-CH_2CH_2CH_2- \rightarrow -CH_2\dot{C}HCH_2- + H\cdot$, атом H отрывает водород от ближайшего к нему углеродного атома $-CH_2CH_2CH_2- + H\cdot \rightarrow -CH_2\dot{C}HCH_2- + H_2$, рекомбинация двух полимерных радикалов приводит к образованию поперечных связей. На основании полученных данных о составе газообразных продуктов и строении концевых группировок, образующихся при облучении **II** и **III**, высказано предположение, что при радиолизе этих соединений не происходит разрыва связей С — С в главной цепи. А. П.

78351. Высокомолекулярные стабильные свободные N-полирадикалы, возникающие при реакции α,α'-дифенил-β-пикрил — гидразила с высокомолекулярными веществами под действием γ-излучения. Хенглейн, Бойзен (Makromolekulare stabile freie N-Ply-Radikale aus der Reaktion des a α,α-Diphenyl-β- pikryl-hydrazyls mit makromolekularen Stoffen unter Einfluß von Gamma-Strahlen. Henglein Arnim, Boysen Martin), Makromolek. Chem., 1956, **20**, № 1, 83—85 (нем.)

Кинетические исследования деструкции поливинилацетата, полиметилметакрилата и полистирола в р-ре C_6H_6, содержащем α, α'-дифенил-β-пикрилгидразил (**I**), под действием γ-излучения в отсутствие O_2 (определялось кол-во **I**, вошедшее в полимер) приводят авторов к выводу, что причинами деструкции являются как непосредственное возбуждение макромолекул вторичными электронами, так и передача им энергии возбуждения от молекулы р-рителя. Интенсивность деструкции полимеров уменьшается в перечисленном выше порядке. Полимеры приобретают желтую окраску, не исчезающую при многократном переосаждении, переходящую в фиолетовую при окислении посредством PbO_2 в $CHCl_3$ и восстанавливающуюся снова при действии гидрохинона. На основании спектроскопич. и хим. исследований авторы считают окрашенные полимеры продуктами присоединения высокомолекулярных радикалов к бензольному кольцу α-N-атома **I** (РЖХим, 1956, 25896), а продукты окисления их посредством PbO_2 — стабильными высокомолекулярными поли-N-радикалами. Р. М.

78352. Деградация полимеров в растворе под действием γ-излучения. Шапиро, Дюрю, Фокс, Мага (Degradations des polymères en solytions sous l'action des rayons. Chapiro A., Durup J., Fox M., Magat M.), Ricerca scient., 1955, **25**, Suppl., 207—221 (франц.; рез. англ., нем., итал.)

Деградация разб. р-ров полистирола в $CHCl_3$ под действием γ-излучения (Co^{60}) в присутствии воздуха исследовалась вискозиметрически. Число осколков, вычисленных теоретически из характеристич. вязкости (РЖХим, 1955, 16106) пропорционально дозе излучения и для данных доз не зависит от интенсивности (8—300 *рентген/мин*). Скорость деградации пропорциональна конц-ии р-ра и не зависит от исходного мол. веса (10^5— 10^6). Авторы наблюдали падение вязкости после облучения (эффект последействия). Исследовано также влияние в-в, ингибирующих как процесс, происходящий при облучении, так и эффект последействия, а также в-в, ингибирующих только деградацию при облучении. В отсутствие O_2 скорость деградации очень мала. Р. М.

78353. Характеристическая вязкость и степень сшивания политена, облученного электронами с энергией 31 Мэв. Мусса (Variazioni di viscosità intrinseca e gradi di reticolazione indotti nel politene irradiato con elettroni da 31 MeV. Mussa I. V. Carlo), Ricerca scient., 1956, **26**, № 4, 1177—1182 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Исследовано действие быстрых электронов (31 *Мэв*) на различные образцы политена и показано, что данные о степени сшивания, полученные из измерений кол-в и характеристич. вязкостей растворимых фракций, хорошо согласуются с данными о средневесовых мол. весах исходных полимеров. А. П.

78354. Реакция озона с натуральным и бутадиеннитрильным каучуками. Кендалл, Манн (Reaction of ozone with natural hevea and acrylonitrile-butadiene rubbers. Kendall F. H., Mann J.), J. Polymer. Sci., 1956, **19**, № 93, 503—518 (англ.; рез. франц., нем.)

Изучалось действие O_3 на нерастянутые пленки из НК толщиной 40—200 А, мономолекулярные пленки бутадиеннитрильного каучука, полученные на поверхности воды, и на нерастянутые вулканизаты этих каучуков. При экспозиции вулканизатов в воздухе с 0,01% O_3 наблюдается помутнение и потеря прозрачности. При экспозиции вулканизатов в воздухе с 0,4% O_3 в течение 3 час. в ИК-спектрах появляется широкая полоса при 3000 $см^{-1}$ (группы ОН) и при 1720 $см^{-1}$ (карбонильные группы). В присутствии неозона эти полосы не появляются. Интенсивность полосы при 840 $см^{-1}$ (группа $-C(CH_3) = CH-$) в процессе озонирования уменьшается. Возникновение карбонильных групп при озонировании объясняется распадом озонида по месту двойной связи с образованием альдегида (или кетона) и перекисного бирадикала. Возникновение гидроксильных групп объясняется протеканием цепной р-ции с отщеплением атома Н α-метиленовой группы и участием молекулярного O_2. Ингибиторы окисления не предотвращают растрескивания, но ингибируют р-цию, приводящую к возникновению гидроксильных групп, т. е. последняя р-ция не является ответственной за растрескивание. И. Т.

78355. Ингибирование окисления вулканизатов в процессе набухания. Новикова Е. Н., Коллоид. ж., 1956, **18**, № 2, 227—232

Изучалось влияние аминов и фенолов на степень набухания вулканизатов из НК, СКБ или СКН-26, не наполненных или наполненных газовой сажей, в дипентене при 20° весовым методом. Степень набухания после 6 и 29 дней уменьшается при наполнении, введении ZnO, а также в зависимости от типа каучука в ряду: НК—СКБ—СКН=26. Ингибиторы окисления снижают степень и скорость набухания, причем в случае вулканизатов НК и СКБ эф-

фективность действия ингибиторов уменьшается в ряду: неозон D > пирогаллол > пирокатехин > *о*-толуидин, а в случае вулканизатов СКН-26 в ряду: пирогаллол > >пирокатехин > неозон D>β-нафтиламин. Действие ингибиторов объясняется ингибированием окисления каучука, а также их влиянием на межмолекулярное взаимодействие вследствие блокирования полярных групп каучука. И. Т.

78356. **Некоторые аспекты поликонденсации. Флори** (Quelques aspects de la polycondensation. Flory P.), Colloq. internat. Centre nat. rech. scient., 1955, 57, 33—36 (франц.)

78357. **Химия поликонденсированных смол. Имото, Онва, Хуан, Цин-Юнь** (高分子化學.ポリ縮系樹脂の化學.井本稔,大岩正芳,黃彊雲), 化學, Karaky, Chemistrye (Kyoto), 1955, **10** № 9, 10—14 (япон.)
Обзор. Библ. 81 назв. Ю. Л.

78358. **Теоретический анализ кинетики полимеризации N-карбокси-α-аминокислот. Катчальский, Шалитин, Гехатия** (Theoretical analysis of the polymerization kinetics of N-carboxy-α -amino acid anhydrides. Katchalski Ephraim, Shalitin Yechiel, Gehatia Matatiahu), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 7, 1925—1934 (англ.)
На основании предложенного ранее (РЖХим, 1956, 61679) механизма полимеризации ангидридов N-карбокси-α-аминокислот выведены ур-ния для скоростей полимеризации и образования CO_2, для распределения по мол. весам и для средней степени полимеризации растущих цепей (оканчивающихся на аминогруппу) и неактивных пептидных цепей (содержащих на конце карбоксильную группу). Рассмотрены различные частные случаи. А. П.

78359. **О механизме и кинетике полимеризации ε-капролактама в присутствии воды. Сообщение 5. Измерение кинетики образования поли-ε-капролактама в нейтральной среде. Вилот.О Сообщение 6. Измерение электропроводности при полимеризации ε капролактама в нейтральной среде. Вилот, Дитрих. Сообщение 7. Образование поли-ε-капролактамов как реакция конденсации-полимеризации; кинетический анализ экспериментальных данных. Вилот** (Über den Mechanismus und die Kinetik der ε-Caprolactam-Polymerisation in Gegenwart von Wasser. 5. Mitteilung. Messungen zur Kinetik der Bildung des Poly-ε-Caprolactams in neutralem Medium. Wiloth Fritz. 6. Mitteilung: Messung der elektrischen Zeitfähigkeit während der Polymerisation von ε-Caprolactam in neutralem. Medium. Wiloth Fritz, Dietrich Werner. 7. Mitteilung. Die Bildung des Poly-ε-caprolactams als Kondensationspolymerisation, eine reaktionskinetische Analyse von Versuchsdaten. Wiloth Fritz), Kolloid-Z., 1955, **143**, № 3, 129—144; **144**, № 1—3, 58—74 (нем.)
Сообщение 5. Исследована кинетика термич. полимеризации ε-капролактама (**I**) при 220° в присутствии 0,01—0,08 моля H_2O и 0,01 моля ε-аминокапроновой к-ты (**II**) на 1 моль **I**. Степень полимеризации определялась методом титрования конечных групп кондуктометрически и потенциометрически. Параллельно измерялась вязкость р-ров поли-ε-капролактама в HCOOH. В присутствии H_2O зависимость глубины и степени полимеризации от времени выражается S-образными кривыми с отчетливо выраженным индукционным периодом, в присутствии **II** указанная зависимость выражается монотонными кривыми, вогнутыми к оси абсцисс. Зависимость числа концевых групп от времени в присутствии H_2O проходит через максимум, который с повышением конц-ии H_2O становится выше и уже и смещается в область малых времен. В присутствии **II** число концевых групп в начале р-ции значительно выше, чем в присутствии такого же кол-ва H_2O. При достаточно долгом времени глубина полимеризации достигает одинакового значения как в присутствии разных дозировок H_2O, так и **II**.
Сообщение 6. Измерялась электропроводность реакционной массы в процессе полимеризации **I**. Кондуктометрич. и аналитич. методы дают совпадающие результаты по определению числа концевых групп до больших времен р-ции (3,5 часа), после чего резкое возрастание вязкости реакционной массы снижает результаты, определенные методом электропроводности. Преимуществом последнего метода является возможность непрерывных измерений без отбора проб.
Сообщение 7. Термическая полимеризация **I** в присутствии H_2O рассматривается как совокупность процессов конденсации ε-аминокапроновой к-ты, образующейся при гидролизе **I**, ступенчатой полимеризации **I** и р-ций между линейными макромолекулами с переносом амидной связи. Сформулированы дифференциальные ур-ния для каждой стадии процесса. Кинетич. анализ эксперим. данных (Сообщение 5) показывает, что в области больших времен р-ции наблюдается удовлетворительное совпадение теории с опытом. Ниже максим. значения числа цепей возникают отклонения теории от опыта, которые объясняются тем, что значения кинетич. констант сильно изменяются в связи с резким изменением вязкости среды в процессе р-ции. Сообщение 4 см. РЖХим, 1956, 71870. И. Т.

78360. **О сшивании линейных полиэфиров с помощью эпоксисоединений. Рейххерцер, Роснер** (Über die Vernetzung linearer Polyester mittels Epoxydverbindungen. Reichherzer R., Rosner R.), Österr. Chem. -Ztg., 1956, **57**, № 9—10, 126—128 (нем.)
Полиэфир, полученный конденсацией эквивалентных кол-в адипиновой к-ты (**I**) и 1,4-бутандиола (**II**), нагревали сначала с **I** при 180°, вследствие чего увеличивалось содержание карбоксильных групп в полимере, а затем — с диглицид-1,4-бутилэфиром (**III**) при 125° (введение в полимер эпокси-групп). При нагревании обработанного таким образом полимера с ангидридом янтарной к-ты при 180° образуются поперечные связи в результате р-ции между ангидридом и эпоксигруппами. **III** получен нагреванием смеси **II** и эпихлоргидрина в бензоле в присутствии BF_3 с обработкой продукта р-ции конц. р-ром KOH. А. П.

78361. **Фенолформальдегидные смолы. XXXII. Синтез полиоксиметилфенолов и анализ резоловых компонентов при помощи бумажной хроматографии. Ямадзаки** (ホルムアルデヒド.石炭酸樹脂に關する研究.第32報.ポリメチロールフエノール類の合成及びペーパークロマトグラフイーによるレゾール構成成分の決定.山崎太郎). 工業化學雜誌, Koгё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1954, **57**, № 4, 307—309 (япон.); J. Inst. Polytechn. Osaka City Unio., 1953, с 4, № 2, 257—262 (англ.)
2,4-диоксиметилфенол (т. пл. 92—93°) синтезирован из *м*-ксилола через диметил-4-ацетоксиизофталат с последующим восстановлением с помощью $LiAlH_4$. 2,6-диоксиметилфенол (т. пл. 94—96°) получен подобным образом через диметил-2-ацетоксиизофталат или восстановлением 2,6-диоксиметил-4-бромфенола при помощи Na и жидкого NH_3. 2,4,6-триоксиметилфенол (т. пл. 76—78°) получали восстановлением триэтилацетокситримезата при помощи $LiAlH_4$. Эти в-ва идентифицированы сравнением их бумажных хроматограмм с хроматограммой резола, полученного при р-ции 1 моля C_6H_5OH с 2 молями HCHO в присутствии MgO (распределяющий р-ритель — смесь C_6H_6, CH_3COOH и H_2O, 6 : 4 : 1). Сообщение XXXI см. РЖХим, 1956, 51019.
Chem . Abstrs., 1955, **49**, №6, 4326. К. І.

78362. **Химическая структура ацетилцеллюлозы. I. Жербо** (Sur la structure chimique des acétates de cellulose. I. Gerbaux R.), Bull. Soc. chim. belges, 1956, **65**, № 3-4, 270—290 (франц.)
В смесях метиленхлорида с C_2H_5OH (5—35%) определялась вязкость вторичных ацетилцеллюлоз (**I**) с разным содержанием групп OH. Вязкость определялась в виско-

XUM

зиметрах Уббелоде при конц-ии I 2—5%. Все изученные I по характеру изменения вязкости с ростом процента C_2H_5OH в смеси р-рителей могут быть разделены на 2 группы: а) вязкость непрерывно поднимается с ростом процента C_2H_5OH в смеси р-рителей и б) вязкость проходит через минимум при составе смеси ~ 85 : 15. Такое же явление наблюдается для ацетобутиратов целлюлозы и для ацетокарбаматов. Для всех I и их производных (содержание ацетильных групп от 2,65 до 2,95 на 1 глюкозный остаток) были определены: общее содержание групп ОН, содержание первичных групп ОН и, по разности, содержание вторичных (гликолевых) групп ОН. Оказалось, что I, полученные медленным ацетилированием, отличаются повышенным содержанием вторичных групп ОН сверх наиболее вероятного кол-ва по расчетам Парвса и имеют кривые вязкости с минимумом при содержании 15% спирта в смеси р-рителей. Наоборот, I, содержащие меньшее кол-во гликолевых групп-ОН, имеют кривые, характеризующие непрерывный рост вязкости с увеличением содержания спирта в смеси р-рителей. Высказано предположение, что кривые с минимумом вязкости являются признаком неравномерного распределения групп ОН по длине макромолекул. Значительное кол-во групп ОН распределено по концам цепей, из-за чего в р-ре между группами ОН возникают водородные связи. При наличии определенного кол-ва полярного р-рителя в смеси (спирта) эти связи между макромолекулами слабеют и вязкость уменьшается. При дальнейшем увеличении кол-ва спирта в смеси происходит вновь увеличение вязкости р-ра, так же как у «нормальных» I с равномерным распределением групп ОН по длине цепи. А. П.

78363. **Влияние состава гидратов едкого натра на рентгенограммы различных натронных целлюлоз. Бартунек** (Über den wechselnden Gehalt der Natronlaugen an NaOH-Hydraten und die Ausbildung verschiedenartiger Röntgendiagramme von Natronzellulosen. Bartunek Richard), Kolloid-Z., 1956, **146**, № 1—3, 35—44 (нем.)

Различным гидратам NaOH соответствуют различные натронные целлюлозы: натронная целлюлоза I (7 H_2O на 1 NaOH, 23% NaOH), натронная целлюлоза II (2 H_2O на 1 NaOH, 52, 6% NaOH) (эта форма образуется только при 60—100° и высокой конц-ии мерсеризационной щелочи), натронная целлюлоза III (~4 H_2O на 1 NaOH, 40% NaOH), натронная целлюлоза IV — гидратцеллюлоза, не содержащая гидратов NaOH, но содержащая ионы Na^+ (при конц-ии NaOH ниже 8%) и натронная целлюлоза V (5 H_2O на 1 NaOH), образующаяся при т-ре < 0° и 30,8% NaOH. За исключением натронной целлюлозы IV остальные натронные целлюлозы являются производными дипольгидратов. При увеличении конц-ии щелочи целлюлоза набухает, причем на кривой набухание — конц-ия NaOH имеется несколько максимумов, точно соответствующих различным гидратам NaOH и натронным целлюлозам I, II, III, V. А. П.

78364. **Взаимодействие этиленимина с целлюлозой и гидроксиэтилцеллюлозой. Монтгюде** (Sur la réaction entre l'éthylène-imine et la cellulose ou l'hydroxyéthylcellulose. Montegudet Gilles), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 16, 1998—2000 (франц.)

Так как при pH < 2—3 происходит полимеризация этиленимина, то с целлюлозой или ее производными р-ция должна производиться при pH~4,5, т. е. в условиях, когда целлюлоза мало набухает. Показано, что в этих условиях ни целлюлоза, ни гидроксиэтилцеллюлоза с этиленимином не реагируют, и азот, найденный в продуктах р-ции, содержится в полиэтилениминах, присутствующих в целлюлозе. Эти продукты постепенно вымываются из целлюлозы водой, и содержание азота падает до нуля. Выражается сомнение в возможности непосредственного реагирования этиленимина с целлюлозой и прямого введения в целлюлозу аминоэтильных групп. А. П.

78365 Д. **Изучение зависимости между распределением по молекулярным весам и механическими свойствами поливинилового спирта. Леви** (A study of the relation between molecular weight distribution and mechanical properties of polyvinyl alcohol. Levi David Winterton. Doct. diss., Virginia, Polytechn. Inst., 1954), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 9, 1505 (англ.)

При исследовании механич. свойств различных образцов пленок из поливинилового спирта, обладающих разным распределением по мол. весам (M), найдено соотношение: $T = (8200-10^{6,87-0,0017 P_m}) + (2,786\cdot10^6 \times H^{4,767}-1000) + (1450-10,4B)$, где T — растягивающее усилие на пленку, P_m — степень полимеризации в максимуме дифференциальной кривой распределения M, H — высота этого максимума, B — площадь отклонения от нормального распределения M. При $H > 0,190$ 2-й член опускается, а при $B = 0$ — третий. Это соотношение, выраженное графически, хорошо соблюдается при небольшой степени полимеризации для поливинилового спирта, нитроцеллюлозы, ацетилцеллюлозы и поливинилацетата. Н. П.

78366 Д. **Полиамиды из α-аминокислот. Кёниг** (Polyamides from α-amino acids. Koenig Paul Edward. Doct. diss., Srate Univ. Iowa, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 8, 1312 (англ.)

78367 Д. **Применение внутрикомплексных мономеров для изучения реакции полимеризации. Аспи** (Chelated monomers for polymerization studies. Aspey Stacy Alan. Doct. diss., Univ., Illinois, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 11, 2008 (англ.)

См. также разделы: *Каучук натуральный* и *синтетический. Резина* и *Синтетические полимеры. Пластмассы* **и рефераты:** Физ. св-ва высокополимеров 77581. Кинетика и механизм полимеризации 77601, 77602. Природн. высокомол. в-ва 22772, 23312

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

78368. **Современные методы химико-аналитического контроля в заводских лабораториях. Клячко Ю. А.** В сб.: Соврем. методы испытаний материалов в машиностроении. М., Машгиз, 1956, 125—140

Обзор состояния химико-аналитического контроля производства. Библ. 29 назв. В. С.

78369. **Уточнение к вопросу обработки результатов химического анализа. Оницку** (Precizări privind prelucrarea rezultatelor analizei chimice. Oniţiu F I.), Rev. chim. 1955, **6**, № 10, 553—554 (рум.)

Автор согласен с опубликованными ранее критич. замечаниями (РЖХим, 1956, 51035) по поводу статьи Литяну К., «Обработка результатов хим. анализа и любого определения вообще» (РЖХим, 1956, 25900) и указывает, что Литяну К. допустил в статье ряд неточностей, в том числе в отношении понятий «точность метода» и «точность результата». М. Б.

78370. **Гидроокись тетрабутиламмония в качестве титрующего реактива для кислот в неводных растворах. Кандифф, Маркунас** (Tetrabutylammonium hydroxide as titrant for acids in nonaqueous solutions.

ХИМ

Cundiff Robert H., Markunas Peter C.), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 5, 792—797 (англ.)

Гидроокись тетрабутиламмония (**I**) получают обработкой иодистого тетрабутиламмония в метаноловом или этаноловом р-ре избытком окиси серебра. В качестве титрующего реактива используют 0,1 н. р-р **I** в смеси бензола с метанолом с отношением компонентов 10 : 1. Р-рителем для титруемых к-т служит пиридин (**II**) или диметилформамид (**III**), причем при использовании первого получают более устойчивые потенциалы индикаторного электрода (ИЭ) при потенциометрич. титровании. В качестве ИЭ применяют стеклянный электрод, в качестве электрода сравнения — каломельный электрод, в который вместо водного вводят насыщ. метаноловый р-р KCl. Поскольку р-рители обычно содержат кислотные загрязнения, введение поправки на контрольный опыт является обязательным. Потенциометрич. титрование с успехом использовано для колич. определения р-ров фенола, α-толуолтиола, салицилальдоксима, имида янтарной к-ты, ацетилацетона и 2-меркаптобензотиазола в **II**. Р-ры ди- и триоксибензолов в **II** или **III** титруются р-ром **I** как одноосновные к-ты. Р-ры *м*- и *п*-оксибензойных к-т в **II** титруются как двуосновные к-ты, а *о*-оксибензойная к-та ведет себя как одноосновная. На кривых потенциометрич. титрования р-ров серной и янтарной к-т в **II** обнаруживаются 2 очень четко выраженные точки перегиба, что дает возможность раздельно оттитровать каждый эквивалент этих к-т. При титровании р-ра этилендиаминтетрауксусной к-ты в **III**, а также р-ров лимонной или фосфорной к-т в **II** наблюдаются 3 перегиба. Четко выражены перегибы и при титровании смесей сильной, слабой и очень слабой к-т, что дает возможность их определения при одновременном присутствии. С хорошими результатами применяют также визуальное титрование р-ром **I**. В качестве индикатора при титровании слабых одноосновных к-т применяют р-р 0,3 *г* тимолового синего в 100 *мл* изопропилового спирта. Слабые двуосновные к-ты и очень слабые к-ты титруют по азофиолетовому, который применяют в виде насыщ. бензольного р-ра. Н. П.

78371. К вопросу титрования кислот в безводном пиридине. Вацек, Крачмар (Příspěvek k titracím kyselin v bezvodém pyridinu. Vacek Jan, Kráčmar Josef), Českosl. farmac., 1956, **5**, № 2, 80—84 (чеш.; рез. русс., англ., нем.)

Описан метод определения различных лекарственных средств при помощи титрования их р-ров в безводн. пиридине (~0,13% воды) 0,1 н. метилатом натрия (3 *г* Na растворяют в 50 *мл* безводн. CH_3OH и прибавляют 75 *мл* CH_3OH и 750 *мл* безводн. бензола). Титрования производят в атмосфере, свободной от CO_2, в присутствии 0,2%-ного р-ра фенолфталеина в CH_3OH, за исключением определения Са-соли N-бензоил-*п*-аминосалициловой к-ты (**I**), в случае которой применяют 0,2%-ный р-р фенолового красного. Для титрования берут 50 *мг* пробы. Точность определения **I** составляет ±5%; Са-солей салициловой и ацетилсалициловой к-т ±0,3%. Люминал можно титровать прямо в смесях с кофеином, а также экстрактом белладонны или валерианы. Холевая к-та может быть определена в смеси с уротропином. Приведен анализ хлористоводородного кокаина, салицилата физостигмина, сульфата атропина, хлористоводородных кодеина, оксикодеинона и пилокарпина, нитрата пилокарпина, бромистоводородного скополамина, сульфацетамида (сульфацила), сульфанилкарбамида (уросульфана), сульфизоксазола, а также *п*-аминосалициловой, изоникотиновой, фенилцинхониновой, пикриновой и сульфаниловой к-т. Погрешность определений ± 0,3%. Результаты анализов сравнены с титрованиями в диметилформамиде, а также в бензоле или смеси бензола с CH_3OH. Н. Т.

78372. Замена H_2S и $(NH_4)_2S$ органическими сульфидами при качественном анализе. II. Блумендал, Веркамп (Vervanging van H_2S en $(NH_4)_2S$ bij de kwalitatieve analyse door organische sylfiden. II. Bloemendal H., Veerkamp Th. A.), Chem. weekbl., 1955, **51**, № 53, 943—945 (голл.)

Обсуждение преимуществ и недостатков тиоацетамида, предложенного в качестве заменителя H_2S и $(NH_4)_2S$ в качеств. анализе. Продолжение дискуссии с автором опубликованной ранее статьи (РЖХим, 1956, 29268). Сообщение I см. РЖХим, 1953, 1954. Т. Л.

78373. Физико-химический анализ систем, имеющих значение в аналитической химии. XXV. Исследование соосаждения сульфатов щелочных металлов с $BaSO_4$. Тананаев И. В., Ульянов А. И., Тр. Комис. по аналит. химии АН СССР, 1956, **7(10)**, 3—20

Предлагаемая методика изучения соосаждения позволяет максимально приблизиться к равновесию в системе осадок — р-р и обеспечивает постоянство конц-ии соосаждаемого в-ва, несмотря на изменения объема во время опыта. В стакан с р-ром соосаждаемой соли, помещенный в термостат, при помешивании стеклянной мешалкой со скоростью 250 об/мин одновременно вводят из бюреток эквивалентные кол-ва 0,2 *М* р-ров $Ba(OH)_2$ и H_2SO_4, а также такой объем более конц. р-ра соосаждаемого сульфата щел. металла (M_2SO_4), который необходим для поддержания постоянной конц-ии M_2SO_4 в сосуде, где производится осаждение. Приливание р-ров длится ~10 мин., после чего смесь перемешивают еще 30 мин., центрифугируют осадок, промывают его центрифугатом и высушивают до постоянного веса сначала при 110, а затем при 200—240°. По потере веса при высушивании определяют кол-во воды, а следовательно, и кол-во маточного р-ра, оставшегося с осадком. Выпариванием центрифугата и взвешиванием остатка определяют конц-ию маточного р-ра и, таким образом, находят вес M_2SO_4, увлеченного маточным раствором. Вычитая этот вес и вес чистого $BaSO_4$ из веса загрязненного осадка, высушенного при 200—240°, находят кол-во соосажденного M_2SO_4. Величина соосаждения растет с конц-ией M_2SO_4 в р-ре, причем по убывающей соосаждаемости в вес. % соли исследованных М образуют следующий ряд: K>Rb>Cs>>Na>NH_4>Li. Наиболее соосаждаемый K_2SO_4 (из 8,80%-ного р-ра K_2SO_4 осадок $BaSO_4$ захватывает при 25° 4,85 вес. % K_2SO_4) имеет из всех исследованных сульфатов М наименьшую растворимость. Захват M_2SO_4 авторы связывают с образованием твердых р-ров и доказывают это предположение следующими фактами: 1) после промывки осадка водой большая часть соосажденного K_2SO_4 удерживается $BaSO_4$, 2) показатель преломления $BaSO_4$ с соосажденным K_2SO_4 меньше, чем для чистого $BaSO_4$, 3) объем осадка $BaSO_4$ с соосажденными K_2SO_4 или Li_2SO_4, как правило, закономерно увеличивается с конц-ией соосаждаемых сульфатов в р-ре. Сообщение XXIV см. РЖХим, 1955, 29089. Н. П.

78374. Изучение соосаждения с применением оксалата тория в качестве носителя. Колл (Coprecipitation studies with thorium oxalate as carrier. Kall Harold Lee), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 12, 2403—2404 (англ.)

Изучено соосаждение Mn(2+), La(3+) и Ti(4+) с $Th(C_2O_4)_2$ из гомог. р-ра. $Th(C_2O_4)_2$ осаждался в процессе гидролиза диметилоксалата. Установлено, что вместе с $Th(C_2O_4)_2$ соосаждается <1% Ti (при значительном начальном пересыщении—4% Ti), <2% Mn (опыты вели с радиоактивным Mn). При осаждении >50% Th соосаждалось небольшое кол-во La (при опытах употребляли La^{140}). Вычислены коэфф. гетерог. и гомог. распределения. При осаждении >95% Th $(C_2O_4)_2$ имело место гетерог. распределение. Установлена частичная растворимость $Th(C_2O_4)_2$ в р-рах солей аммония. Для полноты осаждения $Th(C_2O_4)_2$ рекомендуется добавлять редкоземельные элементы, служащие коллекторами. Т. Л.

78375. Применение обменных реакций осаждения в аналитической химии. I. Баньяи, Эрдеи (Anwendung von Fällungsaustauschreaktionen in der analytischen

Chemie. I. Bányai É., Erdey L.), Acta chim. Acad. sci. hung., 1956, **8**, № 4, 383—394 (нем.; рез. русс., англ.)

Обменные р-ции осаждения (ОРО) сводятся к необратимому обмену ионов труднорастворимого в-ва на другие ионы из р-ра, приводящему к образованию еще менее растворимого в-ва. Возможность использования ОРО для аналитич. целей определяется величиной коэфф. превращения η, который представляет собой отношение конечной конц-ии вытесняемого из исходного осадка аниона ($[Ox^*]_v$) к начальной конц-ии определяемого аниона ($[A^*]_k$): $\eta = Y[Ox^*]_v / Z[A^*]_h$, где Y и Z—валентности Ox^* и A^*. Величина η определяется значениями произведений растворимости (ПР) обоих осадков ($L_{k_m Ox_n}$ и $L_{k_r A_s}$) и молярной конц-ией р-ра ($[Ox^*]_v$):

$$\eta = Y[Ox^*]_v \Big/ \left[Y \left\{ [Ox^*]_v - \frac{n}{m} \sqrt{\frac{L_{k_m Ox_n}}{[Ox^*]_v^n}} \right\} + z \sqrt[sm]{\frac{L^m_{K_r A_s}}{L^r_{K_m Ox_n}} \cdot [Ox^*]_v^{rn}} \right]$$

Если ОРО$\downarrow Ag_2CrO_4 + 2Cl^- \rightleftarrows 2AgCl + CrO_4^{2-}$ протекает в точном соответствии с этим стехиометрич. ур-нием, то $\eta = 1$ (100%). Однако, при изменении $[Cl^-]_h$ от 2 до 120 *ммоль/л*, η варьирует от 103,14 до 99,98%. Отрицательные ошибки определения означают неполноту превращения Ag_2CrO_4 в AgCl и определяются в основном соотношением ПР обоих осадков. Положительные ошибки определяются собственной растворимостью осадка, обменивающего с р-ром свои анионы (в данном случае Ag_2CrO_4). Растворимость осадка — ионообменивателя зависит от ионной силы р-ра, константы диссоциации соответствующей к-ты и в особенности от pH р-ра. Математич. ф-ла для учета влияния pH р-ра на растворимость ионообменивателя и величину η приводится. Подкисляя р-р и тем самым увеличивая растворимость ионообменивателя, элиминируют отрицательные ошибки определений с помощью ОРО. Н. П.

78376. Титановый желтый как адсорбционный индикатор для меркурометрии. Воробейчиков В. А., Завод. лаборатория, 1956, **22**, № 6, 645—648

При меркурометрич. определении галогенидов в качестве индикатора применим краситель титановый желтый (**I**); при титровании Cl^- и Br^- **I** ведет себя как адсорбционный индикатор; изменение окраски обратимо. **I** применяли в форме 0,2%-ного р-ра аммонийной соли. Резкость окраски при титровании Cl^- увеличивается при добавлении р-ра декстрина (2 *мл* 2%-ного р-ра на 10 *мл* титруемого р-ра Cl^-). Добавление C_2H_5OH ($\geqslant 50\%$) при титровании Cl^- и Br^- увеличивает резкость перехода окраски (окраска осадка переходит из желтой в розовую) и ее яркость. При титровании 10—100 *мл* р-ров 0,1 или 0,025 н. р-рами $Hg_2(NO_3)_2$, на 10 *мл* титруемого р-ра вводили 2—3 капли 0,2%-ного р-ра **I** и 1 каплю 0,1%-ного водн. р-ра кристаллич. фиолетового (для уменьшения интервала промежуточных цветов). В присутствии H_2SO_4 и HNO_3 переход окраски менее резок и наступает с опозданием; при конц-ии $HNO_3 > 0{,}5$ н. или $H_2SO_4 > 0{,}2$ н. титрование невозможно. Присутствие CH_3COOH влияет благоприятно; конец титрования отчетлив; в конц. р-рах CH_3COOH результаты завышены (на $\leqslant 2\%$). Более 0,1% солей Cu, солей H_2CO_3 и H_3PO_4 мешают; рекомендуется добавлять $\geqslant 50\%$ CH_3COOH или C_2H_5OH; погрешность $\leqslant +5\%$. При титровании Br^- солевая ошибка больше, чем при титровании Cl^-. Титровании J^- вообще невозможно. Описанный метод применен для массовых анализов р-ров SO_3 в хлорсульфоновой к-те. Т. Л.

78377. Изучение фенил-2-оксина и его внутрикомплексных соединений. III. Получение и свойства фенил-2-оксинатов. Бокке, Пари (Étude de la phényl-2 oxine et de ses chélates III. Préparation et propriétés des phényl-2 oxinates. Bocquet Georges, Pâris René A.), Analyt. chim. acta, 1956, **14**, № 3, 201—208 (франц.; рез. англ., нем.)

Изучены кривые потенциометрич. титрования кислых р-ров, содержащих 2-фенил-8-оксихинолин и катионы металлов, р-ром NaOH в разбавл. спирт. среде. Путем термогравиметрич. анализа установлено число молекул воды и области стабильности для гидратов и безводн. соединений Al^{3+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Cu^{2+}, Mn^{2+}, Hg^{2+}, Pb^{2+}, Fe^{3+} и Mo. Полученные результаты сравнены с данными исследования оксинатов и метил-2-оксинатов. Сообщение II см. РЖХим, 1956, 64576. М. П.

78378. Применение внутрикомплексообразующих соединений. Эйкен (Applications of chelating agents. Aiken J. K.), Industr. Chemist, 1956, **32**, № 372, 3—7 (англ.)

Обзор применения соединений металлов с этилендиаминтетрауксусной к-той. Библ. 40 назв. А. Б.

78379. Неорганические комплексы в объемном анализе. Часть II. Использование фосфатного комплекса трехвалентного железа для определения иодида. Рамаджанеюлу, Шукла (Inorganic complexes in volumetric analysis. Part II. Use of ferric phosphate complex in the estimation of iodide. Ramanjaneyulu J. V. S., Shukla B. K.), Z. analyt. Chem., 1956, **151**, № 1, 34—36 (англ.)

Установлено, что вместо оксалатного комплекса Fe-(3+), используемого для определения J^- (Сообщ. I, РЖХим, 1956, 75345), можно применить фосфатный комплекс Fe (3+). Небольшое кол-во оксалата добавляют лишь для ускорения р-ции между H_2CrO_4 и HJ. Б. Т.

78380. Комплексометрический объемный анализ. Хеберли (Komp exometrische Maßanalyse. Häberli), Chemiker-Ztg, 1956, **80**, № 11, 338—343 (нем.; рез. франц., англ., итал.)

В обзоре рассмотрены общие основы комплексометрии, различные типы комплексометрич. титрования, указаны индикаторы и приведены общеизвестные примеры применения метода в металлургий, фармацевтич. анализе, в физиологич. лабораториях и для определения жесткости воды. Н. П.

78381. Технический анализ. Уэст (Analysis for industry. West T. S.), Industr. Chemist, 1956, **32**, № 373, 82—83; № 374, 128—128 (англ.)

Обзор индикаторов для комплексометрич. титрования. Библ. 11 назв. В. С.

78382. Сульфатоцерат диэтилентетраммония как объемный реактив. II. Метод с однохлористым иодом. Косвенные определения. Сингх, Сингх (Diethylenetetra-ammonium sulphatocerate as volumetric reagent. II. Iodine monochloride method. Indirect determinations. Singh Balwant, Singh Surjit), Analyt. chim. acta, 1956, **14**, № 5, 405—408 (англ.; рез. франц., нем.)

Сульфатоцерат диэтилентетраммония (**I**) в присутствии 4 — 6 н. HCl применим как реактив для косвенного объемного определения KJO_3, KJO_4, $K_2Cr_2O_7$, $KBrO_3$, $Ce(SO_4)_2$, H_2O_2, PbO_2 и хлорамина В. Избыток KJ, прибавляемый к каждому в-ву в кислой среде, оттитровывают стандартным р-ром **I**. $CHCl_3$, являющийся индикатором, окрашен во время титрования за счет J_2 в фиолетовый цвет и в конечной точке становится бледно-желтым за счет образования JCl. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 75217. Ф. Л.

78383. Влияние некоторых щелочных агентов и pH на развитие и устойчивость окрасок, получаемых с помощью реактивов Вавеле, Фолина и Дени, Фолина и Кьокальтё. Виньоли, Кристо, Пфистер (Influence de quelques agents d'alcalinisation et du pH sur le développement et la stabilité des colorations obtenues a partir des réactifs de Wavelet, de Folin et Denis, de Folin et Ciocalteu. Vignoli L., Cristau B., Pfister A.), Bull. Soc. pharmacie Bordeaux, 1955, **94**, № spécial, 61—68 (франц.)

Изучено влияние различных щел. агентов ($NaOH$, Na_2CO_3, $NaHCO_3$, $(NH_4)_2CO_3$, Na_2HPO_4) на развитие и устойчивость синей окраски, получаемой восстановлением гетерополикислот. С тремя реактивами (фосфомолибдатом, фосфовольфраматом и фосфовольфрамомолибдатом) можно получить устойчивые окраски в присутствии Na_2CO_3 при pH 6,1. Фосфовольфрамомолибдат (Folin O., Ciocalteu, J. Biol. Chem., 1927, **73**, 627) дает значительно более устойчивую окраску, чем 2 других реактива. Фосфовольфрамат дает устойчивую окраску в более широком интервале pH, чем фосфомолибдат. Ф. Л.

78384. Аналитическое применение некоторых азокрасителей хромотроповой кислоты: объемные, весовые и спектрофотометрические определения. Датта (Analytical use of some azo dyes of chromotropic acids: volumetric, gravimetric and spectrophotometric determinations. Datta Sachindra Kumar), Naturwissenschaften, 1956, **43**, № 11, 250—251 (англ.)

Азокраситель, полученный ранее описанным методом, взаимодействием сульфаниламида с хромотроповой к-той (Магидсон О., Рубцов М., Ж. общ. химии, 1940, **10**, 756), образует с катионами Th (4+) и Zr (4 +) окрашенные осадки, которые можно использовать для весового определения этих элементов. Кроме того, краситель дает окрашенный осадок с Fe^{3+}. Другие азокрасители, полученные взаимодействием хромотроповой к-ты с мононафтионовой, динафтионовой, нитрозонафтионовой, 1-нафтиламин-5-сульфоновой, 1-нафтиламин-6-сульфоновой, 1-нафтиламин-8-сульфоновой, *п*-аминосалициловой к-тами и некоторыми другими N-содержащими к-тами, дают цветные р-ции с Zr (4 +), Th (4+) и Fe (3+). Некоторые из этих р-ций использованы для спектрофотометрич. определения Th (4+) и Zr (4+). Кроме того, выполнены объемные определения этих элементов с применением азокрасителей хромотроповой к-ты, комплексона III и фтор-иона. Н. П.

78385. Хлорметилирование 8-оксихинолина. Фернандо, Лудекенс, Гнанасуриан (Chloromethylation of 8-hydroxyquinoline. Fernando Quintus, Ludekens W. L. W., Gnanasoorian K.), Analyt. chim. acta, 1956, **14**, № 4, 297—299 (англ.; рез. нем., франц.)

К р-ру 8-оксихинолина в конц. HCl (7,3 *г* в 8 *мл*) прибавляют формальдегид (8 *мл* 37%-ного р-ра) и пропускают газообразный HCl 2—3 часа. Выход желтого кристаллич. хлоргидрата 7-хлорметил-8-оксихинолина (**I**) 60%; аналогично получают хлоргидрат 7-хлорметил-8-оксихинальдина (выход 58%). Методом порошкового рентгеноструктурного анализа определены межплоскостные расстояния для 12 наиболее интенсивных линий. Из **I** путем нейтр-ции получен 7-оксиметил-8-оксихинолин, а бромированием — 5-бром-7-бромметил-8-оксихинолин. 1%-ный водн. р-р **I** использован для изучения р-ций с Co^{2+}, Fe^{3+}, Ni^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+}, Mn^{2+}, Bi^{3+}, Ag^{+}, Pb^{2+}, Al^{3+}, Ca^{2+}, Ba^{2+}, Mg^{2+}, Cr^{3+}, VO^{2+} и UO_2^{2+}. При pH 1 Fe^{3+} и VO^{2+} образуют с **I** зеленые внутрикомплексные соединения. При pH 4,6 (ацетатный буфер) Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+}, Mn^{2+}, Bi^{3+}, VO^{2+}, UO_2^{2+}, Ag^{+} и Pb^{2+} образуют с **I** осадки или дают цветные р-ции. Миним. конц-ции при pH 1 соответствуют для Fe^{3+} 0,25; VO^{2+} 0,16; при pH 4,6 Co^{2+} 5,8, Fe^{3+} 0,8, Ni^{2+} 5,8, Cd^{2+} 5,8, Zn^{2+} 6,6, Cu^{2+} 4,2, Pb^{2+} 5,8, VO^{2+} 0,16, UO_2^{2+} 2,5 γ/*мл*. Т. Л.

78386. К синтезу дипикриламина. Ощаповский В. В., Занько А. А., Науч. зап. Львовск. политехн. ин-та, 1956, № 22, 103—106.

Уточнен способ получения чистого дипикриламина, пригодного для аналитич. целей. В. С.

78387. 5,6-бензохинальдиновая кислота как аналитический реактив. II. Определение титана. Маджумдар, Банерджи (5 : 6-benzoquinaldinic acid as an analytical reagent. II. Determination of titanium. Majumdar Anil Kumar, Banerjee Siddheswar), Analyt. chim. acta, 1956, **14**, № 5, 427—429 (англ.; рез. франц., нем.)

5,6-бензохинальдиновая к-та (**I**) полностью осаждает Ti^{4+} из р-ра при pH ⩾ 3. К 250 *мл* р-ра $Ti(SO_4)_2$, содержащего ~27 *мг* TiO_2, прибавляют избыток 1%-ного спирт. р-ра **I**, кипятят, прибавляют 2 н. NH_4OH до pH 3—5 и выдерживают 20—30 мин. на горячей плитке. Осадок отфильтровывают, промывают горячим 1%-ным р-ром NH_4NO_3, высушивают и прокаливают до TiO_2. От Mg, щел-зем. и редкоземельных элементов Ti отделяют в присутствии 5 *г* NH_4Cl. В присутствии Th, Zr и Fe^{3+} к р-ру, содержащему Ti, прибавляют 10 *г* NH_4Cl, несколько *мл* 10%-ного р-ра комплексона III, несколько *мл* р-ра $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (10 *г* в 100 *мл*), р-р **I** до полного осаждения Ti, несколько капель смешанного индикатора (метиловый оранжевый + индигокармин) и разбавляют до 250 *мл*. Р-р кипятят, приливают к нему 2 н. NH_4OH до перехода окраски индикатора в зеленую, выдерживают 15 мин. на горячей плитке, фильтруют, промывают горячим 1%-ным р-ром NH_4NO_3, прокаливают и взвешивают в форме TiO_2. Отделение от Al невозможно ввиду его соосаждения с Ti. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 71975. Ф. Л.

78388. Применение однохлористого иода в аналитической химии. II. Определение мышьяка, сурьмы и олова. Чигалик Я., Сб. чехосл. хим. работ, 1956, **21**, № 1, 181—191 (рез. нем.)

См. РЖХим, 1956, 39839

78389. К вопросу о качестве индикаторов. Сообщение I. Сульфофталеиновые индикаторы. Кошелева Г. Н., Тр. Всес. н.-и. ин-та хим. реактивов, 1956, вып. 21, 57—61.

Для определения действующего начала (ДН) сульфофталеиновых индикаторов (СИ) рекомендуется колориметрически сравнивать окраски р-ров СИ с окраской р-ров стандартных СИ. Спектрофотометрич. определение достаточно точно, колориметрическое — много проще; погрешность его составляет 5%. Для очистки фенолового красного 42 *г* препарата растворяли в р-ре 15,4 *г* $NaHCO_3$ в 400 *мл* воды, фильтровали, к фильтрату при 75° добавляли HCl до кислой р-ции (по конго). Осадок отфильтровывали, промывали водой и сушили при 120°. Препарат крезолового красного (7 *г*) растворяли в р-ре 2,5 *г* $NaHCO_3$ в 66 *мл* воды; к фильтрату при 70° добавляли HCl; осадок промывали водой и сушили при 120°. К препарату тимолового синего (50 *г*) добавляли 500 *мл* C_2H_5OH, 15 мин. кипятили, охлаждали, осадок сушили при 110°. 5 *г* препарата бромфенолового синего нагревали с 20 *мл* CH_3COOH, 30 *мл* ацетона и активированным (или животным) углем, из фильтрата отгоняли ацетон, выпавший индикатор отфильтровывали, промывали CH_3COOH и сушили при 120°. 5 *г* препарата бромкрезолового пурпурового растворяли в смеси из 20 *мл* CH_3COOH и 45 *мл* ацетона и далее вели очистку, как для бромфенолового синего. Бромкрезоловый зеленый и бромтимоловый синий очищали, как бромкрезоловый пурпуровый. Р-ры очищ. индикаторов употребляли в качестве стандартных при определении ДН СИ. Опыты вели с фотоэлектроколориметром ФЭК-М1. Приведены кривые светопоглощения перечисленных индикаторов в водн. р-рах. Т. Л.

ХИМ

78390. О применении некоторых органических веществ в качестве восстановителей. Симон, Зыка (O použití některých organických látek jako redukto-metrických činidel. Simon Vladimír, Zýka Jaroslav), Chem. listy, 1956, **50**, № 3, 360—363 (чеш.); Сб. чехосл. хим. работ, 1956. **21**, № 3, 571—575, (нем.; рез. русс.)

В качестве восстановителей предложены 0,1 н. р-ры *п*-метиламинофенола (метола) (**I**), *п*-фенилендиамина (**II**) и *п*-аминофенола (**III**). Р-ры **I** и **III** подкисляли H_2SO_4 и титр устанавливали при помощи 0,1 н. р-ра $K_2Cr_2O_7$ с дифениламином в качестве индикатора или при помощи 0,1 н. $Ce(SO_4)_2$ с применением ферроина. Установлено, что нормальность **I** не изменяется 2 месяца, изменение нормальности **II** и **III** через 3 недели весьма незначительно. Потемнение титрованных р-ров не оказывает влияния на их нормальность. Все определения выполнены потенциометрич. способом в тех же условиях, как при титровании р-ром гидрохинона (РЖХим, 1956, 54763). J_2 определяют в среде $NaHCO_3$ с помощью **I**. При применении 0,001 н. **I** возможно определить $\geqslant 20\gamma$ J_2. Активный Cl ($\geqslant 1\ \gamma$) определяют при помощи всех реактивов в среде HCl или H_2SO_4. BrO_3^- определяют при помощи **III** в 15%-ной HCl. Определены $Fe(CN)_6^{3-}$, $Cr_2O_7^{2-}$, VO_3^- и Ce^{4+} при помощи всех реактивов; лучшие результаты дал **I**. Более чем при 200-кратном избытке Fe его маскируют с помощью H_3PO_4. Au^{3+} восстанавливается **I** и **III** при pH 6 и при 80° мгновенно и количественно до металла. **II** восстанавливает Au^{3+} до металла в среде 0,5—1%-ной HCl; при pH 6 наблюдают 2 скачка потенциала, соответствующих р-циям: $Au^{3+} \rightarrow Au^+$, $Au^+ \rightarrow Au$. Более чем при 10-кратном избытке Fe его маскируют фторидом. Ir не мешает до соотношения Au : Ir = 1 : 1 и Pt до соотношения Au : Pt = 5:1. Pd мешает. Соединения, замещенные в *м*- и *о*-положениях, не пригодны для титрования. Jiří Horáček

78391. Титрование ионов серебра или иодида с применением обратимых адсорбционных окислительно-восстановительных индикаторов. II. Богнар, Надь (Az ezüst-, illetve jodid-ion titrálása reverzibilis redoxszorpciós végpontjelzéssel. II. Bognár János, Nagy Lajos), Magyar kém folyóirat, 1956, **62**, № 2, 43—45 (венг.; рез. нем.); Acta chim. Acad. sci hung., 1956; **10**, № 1—3, 259—265 (англ.; рез. русс., нем.)

В качестве обратимого окислительно-восстановительного индикатора при титровании р-ров J^- или Ag^+ в присутствии небольшого кол-ва J_2 предложен патентованный голубой V (кислотный трифенилметановый краситель). Адсорбированный на AgJ индикатор окисляется при наступлении конечной точки миним. кол-вом J^+ или JOH. Обратимый окислительно-восстановительный процесс происходит на поверхности осадка; в растворенном состоянии JOH не окисляет красителя. При употреблении 0,1 н. титрованного р-ра конечная точка титрования совпадает с определенной потенциометрич. методом; необходимые при титровании J^- небольшое кол-во J_2 выделяется при добавлении 1 капли 0,1 н. р-ра KJO_3; при титровании Ag^+ добавляют 1 каплю спирт. 0,1 н. р-ра J_2. Присутствие сильных неорганич. к-т и больших кол-в посторонних солей не мешает. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 54745 Т. Л.

78392. Изучение экстракции комплексов металлов. XIII. Комплексообразование между четырехвалентным ураном и ацетилацетоном. Рюдберг, Рюдберг (Studies on the extratcion of metal complexes. XIII. The complex formation between U (IV) and acetylacetone. Rydberg Jan, Rydberg Britta), Arkiv. kemi, 1956, **9**, № 1, 81—94 (англ.)

Для выполнения экстракции к водн. фазе, находящейся в атмосфере аргона, добавляют $HClO_4$, $NaClO_4$, U(4+), ацетилацетон (**I**) и необходимое для достижения желаемого pH кол-во NaOH или $NaHCO_3$. К полученному р-ру, окончательная конц-ия $NaClO_4$ в котором составляет 0,1 *моль/л*, добавляют бензол и взбалтывают фазы в атмосфере Ar 30 мин. при 25°. Если водн. фаза нейтрализовалась $NaHCO_3$, то получаются меньшие значения коэфф. распределения (КР) U(4+) между водн. р-ром и бензолом, чем при нейтр-ции р-ром NaOH. По мнению авторов, при нейтр-ции бикарбонатом образуются карбонатные комплексы U(4+), что снижает КР. Конц-ия **I** в интервале 0,072—0,144 *M* не влияет на КР. Следовательно, U(4+) комплексов с недиссоциированными молекулами **I** или ионами OH^- не образует. Конц-ия U(4+) в водн. фазе в интервале 0,001—0,0033 *M* также не влияет на КР, что указывает на отсутствие многоядерных комплексов в исследуемой системе. Поскольку в исследуемой системе образуются только комплексы типа UA_n^{4-n}, их полные константы устойчивости (χ_n) вычислены с помощью кривых образования (lg КР = *f* (lg [A⁻]). Найдено: $\chi_1 = 4 \cdot 10^8$; $\chi_2 = 1{,}0 \cdot 10^{17}$; $\chi_3 = 2{,}5 \cdot 10^{23}$ и $\chi_4 = 3{,}2 \cdot 10^{29}$. КР$UA_4$ между водн. фазой и C_6H_6 равен $4{,}2 \cdot 10^3$. С помощью найденных констант вычислено процентное распределение различных комплексов UA_n^{4-n} в зависимости от конц-ии ацетилацетонат-иона в водн. фазе. Присутствие U(5+) в исследованной системе авторы считают невероятным. Сообщ. XII см. РЖХим, 1956, 29274. Н. П.

78393. О разделении смесей неорганических веществ методом распределения. XIII. Распределение неорганических фторидов между водными растворами HF и органическими растворителями. Бок, Герман (Über die Trennung anorganischer Stoffgemische durch Verteilung XIII. Die Verteilung anorganischer Fluoride zwischen wäßrigen HF-Lösungen und organischen Lösungsmitteln. Bock Rudolf, Hermann Manfred), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1956, **284**, № 4-6, 288—304 (нем.)

При 20,0±0,5° определены коэфф. распределения (α = = *C*(орган)/*C*(водн.)— при взбалтывании равных объемов органич. р-рителя и водн. р-ров HF (1, 5, 10, 15 и 20 н.). При начальных конц-иях HF, равных 1 и 20 н., величины α, соответственно, *н*-пентанол 0,388 и 0,378; метилизобутилкетон 0,315 и 0,414; диэтиловый эфир 0,220 и 0,611; ди-*н*-бутиловый эфир 0,011 и 0,135; амилацетат 0,140 и 0,238; $C_6H_5NO_2$ <0,003 и 0,012; анизол <0,002 и 0,010; метилэтилкетон (1 н. HF) 1,102 (уже при 5 н. HF фазы полностью смешиваются); в C_6H_6 или $CHCl_3$ извлекается <0,1% HF. При той же т-ре и различных конц-иях HF определены α ряда фторидов между равными объемами диэтилового эфира и водн. HF, величины α растут с увеличением конц-ии HF. Для фторидов I, II, III и IV групп α малы; в V группе хорошо извлекаются Nb (5+) и Ta (5+), хуже —P (5+), As (3+), As (5+), V (3+) и V (5+) и Sb (3+), очень плохо — Sb (5+); в VI группе умеренно хорошо извлекаются Se (4+), Te (4+) и Mo (6+), плохо — Cr(3+), W (6+) и U (6+). Элементы VII и VIII групп, за исключением Re (7+), извлекаются плохо. Приведены приближенные величины процентного извлечения ряда элементов в эфирную фазу при однократном встряхивании с равным объемом эфира. Часть XII см. РЖХим, 1956, 19569, И. Р.

78394. Новый аналитический принцип: помехи экстракции. Сабо, Бек, Тот (A new analytical principle: Hindrance of extraction. Szabo Z. G., Beck M. T., Tóth K.), Naturwissenschaften, 1956, **43**, № 7, 156 (англ.)

Повышение чувствительности определения анионов достигается путем измерения изменений светопоглощения органич. р-рителей, экстрагирующих окрашенные в-ва, вследствие обесцвечивания последних под действием определяемых анионов. Здесь используются помехи экстракции со стороны определяемых анионов. Так, по обесцвечиванию системы Fe^{3+} — SCN^- удается определить до 30γ

фторида в 50 *мг* р-ра. Если же экстрагировать роданидный комплекс Fe^{3+} из 50 *мл* р-ра с pH 2,8 и конц-ией Fe^{3+} и роданида соответственно $2{,}5\cdot10^{-2}$ и $1{,}6\cdot10^{-5}$ с помощью 15 *мл* *н*-амилового спирта, то чувствительность р-ции повышается до 10 γ F^- на 50 *мл*. В тех же условиях можно определить до 70 γ SiF_6^{2-} в 50 *мл* р-ра. Н. П.

78395. Ионообменивающие вещества в аналитической химии. Применение и проблемы. Шульц (Ion exchangers in analytical chemistry: Applications and problems. Schultz Otto-Erich), J. Pharmacy and Pharmacol., 1956, **8**, № 6, 382—396 (англ.)

Обзор. Библ. 108 назв.

78396. Комплексонсодержащие ионообменные смолы, их приготовление и аналитическое применение. Блазиус, Ольбрих (Komplexon Austauscherharze, Herstellung und analytische Verwendung. Blasius E., Olbrich G.), Z. analyt. Chem., 1956, **151**, № 2, 81—90 (нем.)

Комплексонсодержащие смолы сочетают свойства комплексонов и ионообменивателей, что может благоприятно сказываться на эффективности разделения смесей с помощью этих смол. С применением конденсата из антранилдиуксусной к-ты, резорцина (**I**) и формальдегида (**II**) с отношением компонентов 1 : 3 : 5 возможно разделение аналитич. кол-в Li и Mg. Для многих аналитич. разделений пригодны смолы, в состав которых в качестве комплексона введена *м*-фенилендиаминтетрауксусная к-та (**III**). **III** получают взаимодействием солянокислого *м*-фенилендиамина с нейтрализованной NaOH монохлоруксусной к-той. **III** — бесцветное или слабожелтое в-во с т. пл. 203—206°, значительно растворимое в горячей воде. В р-ре **III** отщепляет 4 протона, каждые 2 почти одновременно. Со щел. металлами **III** не образует комплексов. Тенденция к комплексообразованию **III** со щел.-зем. металлами в ряду Ba — Sr — Mg — Ca увеличивается. В ряду Mn — Cd — Co — Ni — Zn — Cu прочность комплексов с **III** увеличивается. Взаимодействием **III** с **I** и **II** получают комплексонсодержащую смолу, в состав которой входит 22—26% **III**. Ее емкость в расчете на сухое в-во составляет 0,5 *мэкв/г*. Эта смола с успехом использована для отделения щел. металлов от Cu или Ni, щел.-зем. металлов от Cu и Co от Ni. Для колич. отделения Co от Ni р-р, содержащий по 1 *мэкв* солей обоих металлов, пропускают через колонку со смолой длиной 95 и диам. 1,1 *см*, а затем элюируют Co 0,01 н. HCl, а Ni — 2 н. HCl. Н. П.

78397. Анализ неорганических анионов методом упрощенной электрохроматографии на бумаге. Охара, Нагаи (簡易通電クロマトグラフによる 二,三の無機陰イオンの分析 · 大 原英一,永井英夫), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1955, **76**, № 3, 291—293 (япон.)

Изучена электрохроматография на бумаге KCl, KBr и KJ в 0,1—2,5 *M* р-ре молочной к-ты.

Chem. Abstrs, 1956, **50**, № 7, 4700. K. Y.

78398. Газожидкостная хроматография. Метод разделения и идентификации летучих материалов. Джеймс (Gas-liquid chromatography. A method of separation and identificationi of volatile materials. James A. T.), J. Pharmacy and Pharmacol., 1956, **8**, № 4, 232—240 (англ.)

См. РЖХим, 1955, 48631

78399. Кверцетин в качестве реактива для обнаружения неорганических веществ в хроматографии. Михал (Kvercetin jako detekční činidlo v chromatografii anorganických látek. Michal Jan), Chem. listy, 1956, **50**, № 1, 77—80 (чеш.); Сб. чехосл. хим. работ, 1956, **21**, 576—580 (нем; рез. русс.)

Изучена возможность использования окрашенных соединений кверцетина с ионами Ag, Hg, Cu, Bi, Sb, Sn, Fe, Al, Ni, Co, Mg, Li, Mo, Be, Ga, In, Pr, Nd, Sm, U, V, W, Ti, La, Th, Zr и AsO_3^{3-}—для обнаружения последних на хроматограммах. Установлены открываемые минимумы и чувствительность р-ций; комплексы кверцетина с отдельными ионами образуются при соотношении 2 : 1 для 2-валентных 3 : 1 для 3-валентных и 4 : 1 для 4-валентных металлов. Полученные результаты противоречат данным некоторых работ по применению кверцетина (РЖХим, 1955, 16524). Предложена ф-ла строения образующихся комплексов, которая не противоречит данным Гримальди и Уайта (РЖХим, 1954, 48537). U. Ružička

78400. Разделение титана (4+), циркония (4+) и тория (4+) методом хроматографии на бумаге. Качественная и количественная оценка хроматограмм. Алмашши, Надь (A titán (IV), cirkon (IV) és tórium (IV) papírkromatográfiás elválasztása. A kromatogrammok kvalitatív és kvantitatív kiértékelése. Almássy Gyula, Nagy Zoltán), Magyar kém. folyóirat, 1954, **60**, № 7, 206—209 (венг.; рез. нем.); Acta chim. Acad. sci. hung., 1955, **7**, № 3-4, 325—332 (англ.; рез. русс., нем.)

Раствор, содержащий наряду с Zr^{4+}, Ti^{4+} или Th^{4+} (< 5γ) еще 100γ Fe^{3+}, наносят на фильтровальную бумагу Macherey-Nagel № 62 (диам. пятна 5 *мм*), хроматографируют в восходящем потоке при 18° и сушат при 60—70°. Ti^{4+}, Zr^{4+} и Th^{4+} определяют в отдельных пробах. Состав р-рителя: в случае Ti^{4+} 20 *мл* конц. HCl + 80 *мл* спирта; в случае Zr^{4+} 20 *мл* конц. HCl + 75 *мл* спирта + 5 *мл* воды; в случае Th^{4+} 20 *мл* конц. HCl + 79 *мл* спирта + 1 *мл* воды. Проявление: в случае Zr^{4+} опрыскивают хроматограмму 0,1%-ным спирт. р-ром ализарина, подвергают в течение ~5 мин. действию паров NH_3 и сушат при 60—70°; Zr^{4+} выделяется в виде красно-фиолетового пятна; в случае Ti^{4+} и Th^{4+} опрыскивают 0,2%-ным спирт. р-ром морина и сушат; Fe^{3+} выделяется в виде зелено-коричневого пятна, Ti^{4+} — в виде красного пятна, пятно Th^{4+} флуоресцирует в УФ-лучах. Чувствительность метода 0,01 γ Ti^{4+} на 0,1 *мл*, 0,1 γ Zr^{4+} на 0,1 *мл* и 0,25 γ Th^{4+} на 0,1 *мл*. Определению Ti^{4+} не мешают Fe^{3+}, Sn^{2+}, Mo^{6+}, Bi^{3+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}, ионы щел. и щел.-зем. металлов, Cl^-, NO_3^-, небольшое кол-во, SO_4^{2-}, а также (до 100-кратного избытка) Zr^{4+}, Th^{4+}, Co^{2+}, Cr^{3+}, Al^{3+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}, Cu^{2+}, V^{5+}, U^{6+}. Определению Zr^{4+} и Th^{4+} не мешают Ti^{4+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Cr^{3+}, Al^{3+}, Mn^{2+}, Cu^{2+}, Sn^{2+}, V^{5+}, Mo^{6+}, U^{6+}, NO_3^-, SO_4^{2-}, в случае Zr^{4+} не мешают также Ni^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}, Bi^{3+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}. Метод пригоден и для полуколич. оценки Ti^{4+}, Zr^{4+}, Th^{4+} с точностью ± 20%, для чего сравнивают величину пятен на хроматограмме с серией стандартных хроматограмм, полученных с известными кол-вами исследуемых ионов. В случае отсутствия Fe^{3+} к нанесенному пятну добавляют 0,01 *мл* 1%-ного р-ра Fe^{3+} (в виде $FeCl_3$). И. А.

78401. Хроматермографический метод разделения водорода, окиси углерода, метана и смеси редких газов. Туркельтауб Н. М., Золотарева О. В., Латухова А. Г., Карымова А. И., Кальнина Е. Р., Ж. аналит. химии, 1956, **11**, № 2, 159—166 (рез. англ.)

Описан хроматермографич. метод анализа смеси H_2, CO и CH_4 при 18—20° и метод разделения и анализа редких газов, позволящий с большой точностью определять содержание суммы He + Ne, Ar, Kr и Xe. Анализ продолжается 30 мин. и требует всего 0,1 *см*³ в-ва. При применении хроматермографа модели № 4 (РЖХим, 1954, 40041) погрешность определения 0,3%, а при применении хроматермографа № 5 погрешность для He 0,01%, а для тяжелых инертных газов — до 0,001%. Приведены схема хроматермографа № 4 и выходные кривые различных газовых смесей. Б. Т.

78402. Аскорбинометрия. I. Дифференциальное и потен-

XUM

циометрическое титрование трехвалентного железа, ванадата и двухвалентной меди. Йосимура, Фудзитани (アスコルビ ン酸による還元滴 . その 1. 共存する鉄 , バナジウム , 銅の定量ならびに電圧滴定 . 吉村長蔵, 藤谷卓巳), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc., Japan. Pure Chem. Sec., 1955, **76**, № 3, 304—306 (япон.)

К смесям Fe-V, Fe-Cu или Fe-V-Cu прибавляют KJ и выделившийся J_2 определяют стандартным р-ром аскорбиновой к-ты. Fe маскируют при помощи NaF, а Cu — при помощи дифениламина. Комбинируя эти маскирующие в-ва, можно анализировать смеси из 3 компонентов.

Chem. Abstrs, 1956, **50**, № 7, 4717 K. Yamasaki

78403. Четырехвалентный уран как восстановитель в потенциометрическом титровании. I. Определение солей железа и церия. Исса, эль-Шериф (Quadrivalent uranium as a reducing agent in potentiometric titrations. I. Estimation of ferric and ceric salts. Issa I. M., El Sherif I. M.), Analyt. chim. acta, 1956, **14**, № 5, 466—473 (англ.; рез. франц., нем.)

U^{4+} применим в качестве восстановителя при потенциометрич. определении солей Fe(3+) и Ce(4+). Устойчивость реактива возрастает с увеличением кислотности и в присутствии HCl; H_3PO_4 на устойчивость не влияет. Zn^{2+} и CO^{2+} способствуют окислению; аналогично действует свет в присутствии O_2 воздуха. Окислительно-восстановительный потенциал системы U(6+)/U(4+) увеличивается от 0,3 *в* в среде 0,1 н. HCl или H_2SO_4 до 0,53 *в* или 0,61 *в* в среде 1—7 н. HCl или 1—9 н. H_2SO_4, а затем возрастает до ~1 *в*. Возможно титрование смесей Fe^{3+} с Ce^{4+}, V(5+) с Fe^{3+} и V(5+) с Ce^{4+} и Fe^{3+}. Ф. Л.

78404. Тенденции в полярографическом анализе. Гейровский (Trends in polarographic analysis. Heyrovský J.), Chem. Age, 1956, **74**, № 1929, 1449—1452 (англ.)

Обзор. Библ. 14 назв. А. Б.

78405. Изучение полярографического анализа. XXI. Об I. F.-дифференциальном полярографе. 4. Фудзинага (ポーラログラフによる分析化學的研究 . 第21報. I. F. 示差ポーラログラフ法. IV. 藤永太一郎 .), 電氣化學, Дэнки кагаку, J. Electrochem. Soc. Japan, 1955, **23**, № 11, 588—590 (япон.; рез. англ.)

Высота максимума тока восстанавливающегося иона в дифференциальной полярографии не зависит от других ионов, присутствующих в р-ре. Для измерения конц-ий восстанавливающихся ионов описан прибор (концентрациометр), состоящий из потенциометра, гальванометра и дифференциатора. С помощью этого прибора выполнено прямое и точное определение Zn в присутствии Cu или Cd. Поэтому концентрациометр можно использовать и для определения Zn в латуни. Большие кол-ва Ni^{2+} мешают определению Zn^{2+}. Отсчет на концентрациометре связан с конц-ией Zn^{2+} в р-ре линейной зависимостью. Часть XX см. РЖХим, 1956, 75326. Н. П.

78406. Полярографическое определение на твердых электродах тяжелых металлов в воздухе промышленных предприятий. Сообщение I. Коган И. Б., Ж. аналит. химии, 1956, **11**, № 3, 313—318 (рез. англ.)

Разработаны полярографич. методы колич. определения малых конц-ий Cu, Zn, Cd, Mn, хроматов в воздухе с применением твердых вращающихся серебряных амальгамированных катода и анода. Чувствительность составляет 1—2 γ в 2 *мл* р-ра. В. С.

78407. Успехи в области амперометрического титрования. Конопик (Neue Forschritte auf dem Gebiete der amperometrischen Titrationen. Konopik Nelly), Österr. Chem.-Ztg, 1956, **57**, № 13-14, 181—193 (нем.)

Обзор. Библ. 80 назв. А. Б.

78408. Амперометрическое определение тяжелых металлов меркаптобензтиазолом. Чигалик, Кудрновская-Павликова (Polarometrische Bestimmung von Schwermetallen mit Mercaptobenzthiazol. Čìhalìk J., Kudrnovska-Pavlìkovà E.), Сб. чехосл. хим. работ, 1956, **21**, № 3, 718—724 (нем.; рез. русс.)

См. РЖХим, 1956, 65214.

78409. Высокочастотное титрование с помощью Q-метра. Хонда, Накано, Сацука (Q メータによる-高周波滴定の研究 . 本田雅健 , 中埜邦夫 ,佐塚昭人)- 日本化學雜誌 , Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1954, **75**, № 12, 1299—1302 (япон.)

Изучен механизм высокочастотного титрования с применением Q-метра. Обсуждены соотношения между *Q*, емкостью и концентрацией р-ра.

Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 19, 12882. K. Yamasaki

78410. Метод и теоретическое обоснование спектрального анализа по линиям, расположенным в разных областях спектра. Ковалев И. А., Ж. аналит. химии, 1956, **11**, № 2, 123—128 (рез. англ.)

Две линии с резко различными длинами волн, но равной интенсивности и гомологичные вызывают на фотопластинке разные почернения из-за неоднородности эмульсии и из-за измерения контрастности (γ) с длиной волны. При γ=const $S = rS'$ (1), где r — коэфф. неоднородности. При $r = 1$ $S_1 = \gamma_1 \lg I_1 - \gamma_1 j$ и $S_2 = \gamma_2 \lg I_2 - \gamma_2 j$. Тогда $\gamma_2 \lg (I_2 / I_1) = S_2 - (\gamma_2 / \gamma_1) S_1$ (2). Величина γ_2 / γ_1 есть коэфф., учитывающий изменение почернения с длиною волны. Ур-ние $\gamma_2 \lg (I_2/I_1) = S_2 - r (\gamma_2/\gamma_1) S_1'$ (3) написано с учетом обоих рассматриваемых факторов. Член $r (\gamma_2/\gamma_1) S_1'$ есть почернение линии 1 на неоднородной пластинке с контрастностью γ_1, приведенное к почернению на участке линии 2 с контрастностью γ_2. Из общеизвестных ур-ний для аналитич. пары линий: $I_1 = a_1 c_1^b$ и $I_2 = a_2 c_2^b$ следует, что $\lg (I_2/I_1) = b \lg (c_2/c_1) + \lg (a_2/a_1)$(4). Подставляя ур-ние (4) в (3) получают: $S_2 - r(\gamma_2/\gamma) S_1' = \gamma_2 b \lg (c_2/c_1) + \gamma_2 \lg (a_2/a_1)$ (5). Эта ф-ла применяется для анализа по методу трех эталонов, если аналитич. линии находятся в разных областях спектра. Ф-ла проверена на определении отношения конц-ий Na и K в р-рах по линиям 3302,3 и 4044,1 A. Величины γ_1 и γ_2 определялись по характеристич. кривым для линий Cu, расположенным рядом с линиями Na и K. Из ф-лы (1) следует: $r = S_{Cu_1}/S'_{Cu_2}$ и $r = (S_{Cu_2} - \Delta S_{Cu_2,Cu_1}) / S'_{Cu_1}$ (6), члены S'_{Cu_1} и S_{Cu_2} определяют непосредственно. Для определения $\Delta S_{Cu_2,Cu_1}$ фотометрируют линии $Cu_2$3290,5 и $Cu_1$4022,7 A, находят ΔS, из многих спектрограмм усредняют эту величину, считая ее истинной для однородной эмульсии и вычисляют по ур-нию (6) r. По ур-нию (5) можно построить постоянный график, записав ур-ние в виде: $S_2/\gamma_2 - rS_1/\gamma_1 = \lg (I_2/I_1) = b \lg (c_2/c_1) + \lg (a_2/a_1)$. Постоянный график в координатах $(S_2/\gamma_2 - rS_1/\gamma_1)$, $\lg (c_2/c_1)$ не зависит от свойств фотопластинки и прямолинеен в пределах нормальных почернений. Г. К.

78411. О некоторых источниках ошибок при спектрографическом анализе сталей. Морелло (Su alcune cause di errore nell'analisi spettrografica degli acciai. Morello Bartolomeo), Metallurgia ital., 1956, **48**, Suppl. № 1, 15—20 (итал.; рез. англ., нем. франц.)

Исследованием установлено, что ошибки анализа, вызванные различной обработкой поверхности электродов, незначительны и могут не приниматься во внимание. Такой же вывод получен при изучении влияния термич. обработки проб. М. П.

78412. Абсорбционная спектрометрия. Меллон, Больц (Light absorption spectrometry. Mel-

ХИМ

lon M. G., Boltz D. F.), Analyt. Chem., 1956, 28, № 4, Part 2, 559—576 (англ.)

Подробный обзор литературы за период с августа 1953 до 1956 г. Обзор содержит 3 раздела: применение спектрометрии для хим. исследований, для решения физ. вопросов и аналитич. применение метода. В 1-м разделе рассмотрены работы по изучению каталитич. р-ций и р-ций между металлами и неметаллами. Много работ относится к изучению структуры молекул, органич. реактивов, предварительного обогащения и разделения в-в. Во 2-м разделе описана литература по законам поглощения света, по спектрометрич. измерениям и освещены вопросы аппаратуры. Третий раздел, помимо обзора, содержит подробные таблицы с указанием символов элементов, ф-л в-в и порядковых номеров литературных источников. Библ. 696 назв. Г. К.

78413. Спектрофотометрия в УФ-области. Херт (Ultraviolet spectrophotometry. Hirt Robert C.), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 4, Part 2, 579—583 (англ.)

Обзор литературы за 1954—1955 гг. Отмечены книги, библиографич. издания, указатели, картотеки спектров, статьи по вопросам аппаратуры. Описаны работы по исследованию применимости закона Бера, по спектрофотометрич. титрованию и по спектроскопии в вакуумной области. Много работ относится к анализу органич. и неорганич. в-в. Есть ссылки на литературу предыдущих лет. Библ. 138 назв. Г. К.

78414. Инфракрасная спектроскопия. Гор (Infrared spectroscopy. Gore Robert C.), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 4, Part. 2, 577—578 (англ.)

Краткий обзор литературы за 1954—1955 гг. В обзоре отмечены работы, относящиеся к аппаратуре и технике получения спектров, к изучению при помощи спектроскопии процессов сорбции и установлению структуры молекул. Описаны работы по изучению водородной связи, процессов полимеризации и по применению спектров поглощения в биологии. Отмечены исследования по интенсивности полос поглощения и некоторым теоретич. вопросам. Библ. 37 назв. Г. К.

78415. Каталиметрический анализ. IV. Полуколичественные определения с использованием хемилюминесценции. Браун (Analiză catalitimetrică. IV. Determinări semicantitative prin utilizarea fenomenului de chemiluminiscenta. Braun T.), Rev. chim., 1956, **7**, № 2, 118—120 (рум.; рез. русс., нем.)

Некоторые ионы — Fe^{3+}, Mn^{2+}, Ni^{2+} и в особенности Co^{2+}, Co^{3+}, Cu^{2+}, а также природные железо-органич. соединения (гемин, гемоглобин, железо-хлорофилловые производные и др.) каталитически действуют на процесс окисления циклогидразидов фталевой к-ты. Этот процесс сопровождается явлением хемилюминесценции, интенсивность которой зависит от конц-ии ионов катализатора в р-ре. Гидразид 3-аминофталевой к-ты (люминол) дает с H_2O_2 в щел. среде слабую люминесценцию, интенсивность которой значительно увеличивается в присутствии катализаторов. Для анализа применяют р-р, содержащий 1 *г* люминола и 20 *г* NaOH на 1 *л* воды. Реактив вносят в пробирку, обернутую в светочувствительную бумагу, разбавляют равным объемом 1%-ного р-ра H_2O_2 и добавляют р-р анализируемого катализатора. Через 40 сек. пробирку вынимают из бумаги и степень почернения фотобумаги сравнивают с эталонами. Сообщение III см. РЖХим, 1956, 75215. Б. М.

78416 К. Теоретические обоснования и расчеты в аналитической химии [Учеб. пособие для хим.-технол. вузов и фак.]. Изд. 2-е, перераб. и доп. Наденинский Б. П. М., „Сов. наука", 1956, 447 стр., илл., 9 р. 25 к.

78417 К. Количественный анализ (Учеб. пособие для студентов мед. ин-тов). Изд. 2-е, испр. и доп. Селезнев К. А. М., Медгиз, 1956, 224 стр., илл., 4 р. 35 к.

78418 К. Ртуть и амальгамы в электрохимических методах анализа. Козловский М. Т. Алма-Ата, Изд-во АН КазССР, 1956, 186 стр., илл., 11 р. 80 к.

См. также: Спектральный анализ 77316; 22868Бх. Полярография 77729, 77734. Хроматография 77776—77779. Радиоизотопы 77500. Др. вопр. 77781, 77864, 77890

АНАЛИЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

78419. Пламеннофотометрический метод определения лития. Иванов Д. Н., Каплан Б. Я., Завод. лаборатория, 1956, **22**, № 5, 569—570

Навеску горной породы 0,2—2 *г* разлагают HF + + H_2SO_4, выпаривают досуха, растворяют остаток в 5%-ной H_2SO_4 и доводят до 200 *мл* 5%-ным р-ром H_2SO_4. Фильтруют через сухой фильтр в сухие стаканчики и подвергают р-р анализу на пламенном фотометре с интерференционным светофильтром (РЖХим, 1953, 3488). Для регистрации излучения используют Se-фотоэлемент с зеркальным гальванометром чувствительностью порядка 10^{-10} *а/мм/м*. Наименьшая определяемая конц-ия 0,25 *мг* Li на 1 *л* р-ра. При использованном светофильтре и фотоэлементе конц-ии различных ионов, дающие одинаковый фототок следующие: 1 *мг/л* Li^+; 640 *мг/л* Na^+; 2 *мг/л* Ba^{2+}: 100 *мг/л* Ca^{2+}; 1200 *мг/л* Mg^{2+}; 2000 *мг/л* Fe^{3+}. Ионы Al^{3+}, K^+, Mn^{2+} и Rb^+ не вызывают появления фототока. На излучение спектра Li не влияет даже 50-кратный весовой избыток ионов K^+, Na^+, Rb^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{3+}, Al^{3+}. Типовые р-ры готовят растворением х. ч. Li_2CO_3 в 5%-ном H_2SO_4. Излучение Ca^{2+} компенсируют по ранее указанному методу. Среднее расхождение не превышает 7,6%. М. П.

78420. Определение калия с помощью тетрабората натрия. Тандий (Dosage du potassium par le t traphenyl borate de sodium. Tendille C.), Ann. Inst. nat. rech. agron., 1955, **A6**, № 6, 1055—1058 (франц.)

Применив ранее описанный метод осаждения калия в виде $[B(C_6H_5)_4]K$ (Wittig G. и др., Annalen, 1949, 563, 110), автор показал невозможность его использования для определения К при конц-ин$<20\gamma$/*мл*. При конц-ии К $< 80\gamma$/*мл* ошибки определения положительны и возрастают от 2 до 7% по мере понижения конц-ии до 30 γ/*мл*. Эти ошибки могут быть связаны с разложением реактива при комнатн. т-ре. Разложение не имеет места, если осаждение производят из кислых растворов при 0° или же отфильтровывают осадок через 1 мин. после осаждения при комнатной т-ре. Значительные кол-ва Са не мешают определению К. Описан метод определения К в присутствии иона аммония. Н. П.

78421. Применение β-оксинафтойного альдегида в аналитической химии. Сообщение 2. Новый весовой полумикрометод определения меди. Гусев С. И., Кумов В. И., Ж. аналит. химии, 1956, **11**, № 3, 303—306 (рез. англ.)

Получена внутрикомплексная соль меди и β-оксинафтойного альдегида и изучены некоторые ее свойства. Разработан быстрый полумикрогравиметрич. метод определения Cu в сплавах и минералах взвешиванием в виде $C_{22}H_{14}O_4Cu$ (фактор пересчета 0,1566). Fe, Mn, Al и другие элементы удерживают в р-ре винной к-той. Сообщение I см. 1956, 29308 В. С.

78422. Объемное определение меди при помощи резацетофенона. Рамануджам (Volumetric estimation of copper with resacetophenone. Ramanujam V. V.), J. Scient. and Industr. Res., 1956, **(B — C)15**, № 4, B212 (англ.)

Медь осаждают резацетофеноном при pH 5,6—6,2 по описанному ранее методу (РЖХим, 1954, 34647). Промытый осадок растворяют в теплой смеси CH_3COOH-HCl. Р-р разбавляют до определенного объема и титруют аликвот-

ХИМ

ные порции бромат-бромидным р-ром по индикатору метиловому оранжевому. 1 атом Cu в осадке $(C_8H_7O_3)_2Cu$ эквивалентен 8 атомам Br. Погрешность определения 0,3%. М. П.

78423. О реакционной способности бензидинсульфоновых кислот и их применении в анализе. **Б у с к а р о н с Н ь е т о** (On the reactivity of benzidinesulfonic acids and their applications in analysis. B u s c a r ó n s F., N i e t o F.), Analyt. chim. acta, 1956, **14**, № 5, 401—404 (англ.; рез. франц., нем.)

Для открытия Cu^{2+} 2 капли разб. (в таком отношении, чтобы было устранено осаждение Cu под действием SCN^-) испытуемого р-ра наносят на пластинку, прибавляют 3 капли 1 н. р-ра KSCN и 1 каплю р-ра бензидин-*о*-моносульфокислоты (**I**) (15 *г* реактива и 5 *мл* NH_4OH в 1 *л*). В присутствии Cu^{2+} появляется синяя окраска или осадок. Последний растворим в разб. минер. к-тах и NH_4OH; при последующем прибавлении щелочей или к-т осадка не образуется. Осадок не растворяется в обычных органич. р-рителях; при нагревании он становится зеленым, при прокаливании превращается в CuO. Чувствительность р-ции соответствует 1 : 500 000; она специфична для Cu^{2+} и может быть использована, чтобы отличить **I** от бензидин-*о-о'*-дисульфокислоты и бензидин-*м-м'*-дисульфокислоты. Механизм р-ции объясняется, по-видимому, процессом окисления. Ф. Л.

78424. Отделение малых количеств меди от никеля и кобальта экстрагированием салицилалимината меди. **А л и м а р и н И. П., К о р е н е в а В. В.**, Завод. лаборатория, 1956, **22**, № 4, 402—405

При взаимодействии соли Cu с салициловым альдегидом (**I**) в присутствии аммонийного буфера образуется малорастворимый в воде салицилалиминат Cu, экстрагируемый $CHCl_3$. Полное извлечение Cu при конц-ии 0,001 *мг/мл* достигается из водн. р-ра, содержащего 0,1% **I**; при конц-ии Cu 0,01 *мг/мл* конц-ия **I** должна составлять 0,2%. Полное извлечение Cu достигается при pH $\geqslant$ 7. Для разделения Cu и Ni к анализируемому р-ру прибавляют 1 *мл* 2%-ного спирт. р-ра **I**, 8 *мл* 2,5%-ного NH_4OH и 10 *мл* $CHCl_3$; объем водн. фазы доводят до 15 *мл* и встряхивают 1 мин. Cu извлекают из органич. слоя 5 *мл* 4 н. р-ра HCl и определяют колориметрически. Метод применим при соотношении Cu : Ni = 1 : 2000. В присутствии окислителя (H_2O_2) весь Co остается в водн. фазе (соотношение Co : Cu $\leqslant$ 20 000). Описанный метод применим для определения Ni и Cu из одной навески в Co-содержащих рудах, сплавах или солях. Т. Л.

78425. Разработка специфического метода анализа меди в воздухе. **А н а ш к и н а Н. П.** В сб.: Вопр. гигиены труда профессиональной патологии и токсикологии в пром-сти Сверд. обл. Свердловск, 1955, 249—254

Для колич. определения паров Cu в присутствии паров Pb, Zn, Sn и других металлов использована ранее описанная р-ция с 4-фенил-1,2-дитиол-3-тионом (Воронков М. Г., Ципер Ф. П., Ж. аналит. химии, 1951, **6**, № 6, 331). Для выполнения определения через алонж со стеклянной ватой, смоченной 3—5 *мл* 3%-ной HNO_3, со скоростью 10 *л/мин* пропускают 500—1000 *л* загрязненного парами Cu воздуха. Поглощенную Cu смывают с ваты 3%-ной HNO_3 и водой, если нужно, упаривают р-р и наносят каплю полученной жидкости на сухую реактивную бумажку, пропитанную насыщ. спирт. р-ром 4-фенил-1,2-дитиол-3-тиона. После высушивания в присутствии Cu получаются розовые пятна, интенсивность которых сравнивают со стандартной шкалой, приготовленной аналогично с применением р-ров с конц-ией Cu 0,001; 0,0025; 0,005; 0,0075 и 0,01 *мг/мл*. Колориметрирование возможно еще при конц-ии Cu 1 γ */мл*. Pb, Zn, Mn при конц-иях до 0,1 *мг/мл* в аналогичных условиях не дают окрашивания с реактивом. Для изготовления реактивной бумажки лучше использовать фильтр с синей лентой, чем с белой. При повышении конц-ии HNO_3 до 10% пятно приобретает сероватый оттенок. Н. П.

78426. Фотометрическое определение меди в сыворотке крови. **Ружди ч, Блажеви ч** (Die spektrometrische Bestimmung des Kupfers im Serum. R u ž d i ć I b r a h i m, B l a ž e v i ć K a t a), Mikrochim. acta, 1956, № 1-3, 288—298 (нем.; рез. англ., франц.)

При определении небольших кол-в Cu в сыворотке при помощи диэтилдитиокарбамата Na применяют в качестве защитного коллоида пектин. Окраска медного комплекса устойчива 12 час. Закон Ламберта — Бера соблюдается в пределах 0,5—7 γ Cu на 15 *мл* р-ра. Измерения проводят при 440 *мμ*. Ошибки при определении Cu в водн. р-рах и р-рах сыворотки невелики. Описанный простой метод обладает высокой чувствительностью и точностью, пригоден для серийных анализов. В. С.

78427. Комплексометрическое определение кальция и магния в стекле. **Ф р и д р и х, Ф а б о р с к и й** (Komplexometrické stanovení vápníku a hořčíku ve skle. F r i e d r i c h N i k o l á š, F á b o r s k ý M i l o s l a v), Sklář a keramik, 1956, **6**, № 5, 114—116 (чеш.)

Описан метод определения Ca и Mg титрованием комплексоном III (**I**) в присутствии смеси мурексида (**II**) и нафтолового зеленого (**III**), а также отдельно в присутствии эриохромчерного Т (**IV**). ~1 *г* пробы (~7,5% CaO) выпаривают с HF и H_2SO_4, остаток растворяют в небольшом кол-ве HCl и разбавляют водой до 250 *мл*. 25 *мл* приготовленного р-ра смешивают с 10—15 *мл* буферного р-ра (pH 12,25 по Сёрензену), разбавляют водой до 100 *мл* и доводят прибавлением 3 н. NaOH до pH 12. Титруют Ca при помощи 0,05 *M* **I** в присутствии смешанного индикатора (1 ч. **II** и 4 ч. **III**, смешанных с NaCl 1 : 100) до неизменяющегося синего окрашивания. Отдельно к 10—15 *мл* буферного р-ра (pH 10 по Шварценбаху) прибавляют 4 *мл* 5%-ного р-ра триэтаноламина, несколько кристалликов $NH_2OH \cdot HCl$ или аскорбиновой к-ты, 3—5 капель 10%-ного р-ра KCN, воду до 100 *мл* и, наконец, 25 *мл* подготовленного для анализа р-ра. Смесь доводят до pH 10 и титруют сумму Ca + Mg при помощи **I** в присутствии **IV** (1 ч. **IV** растирают с 100 ч. NaCl) от красного до синего окрашивания. Н. Т.

78428. Мурексид (пурпурат аммония) — реактив для колориметрического определения кальция. **К а р а н о в и ч Г. Г.**, Тр. Всес. н.-и. ин-та хим. реактивов, 1956, вып. 21, 48—51

При взаимодействии между Ca^{2+} и мурексидом (в водн. р-ре) возникает окраска (от розовой до оранжевой); чувствительность р-ции при pH 6 соответствует 20 γ Ca в 5 *мл* р-ра, при pH 12—13 соответствует 1 γ Ca в 5 *мл* р-ра. Максим. интенсивность окраски достигается через 1 мин. Устойчивость окраски комплекса зависит от кол-ва введенной щелочи; максим. устойчивость наблюдается при содержании в 5 *мл* р-ра 0,25 *мл* 1 н. NaOH; в присутствии 1 *мл* 1 н. NaOH в 5 *мл* р-ра, содержащего 5 γ Ca^{2+}, допустимо $\leqslant$ 400 γ Mg^{2+}. Установлено, что $\geqslant$ 12 γ Fe^{3+}, 1—3 γ Cu^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Ni^{2+}, Cr^{3+} и Mn^{2+} и $\leqslant$ 25 γ Hg^{2+} мешают. При помощи NaF можно маскировать $\leqslant$ 50 γ Fe^{3+}; Mg^{2+} мешает маскировке. При соотношении Ca : Mg = 1 : 200 Fe^{3+} и тяжелые металлы связывают в комплексы диэтилдитиокарбаматом и экстрагируют окрашенные соединения *изо*-$C_5H_{11}OH$. Водн. слой разбавляют до 50—100 *мл* и в аликвотной порции 2—5 *мл* определяют Ca в форме комплекса с мурексидом при pH 12—13. Присутствие Al, Pb, Ba, As, Pt и Na в соотношении Ca : M соответственно 1 : 50, 1 : 50, 1 : 25; 1 : 12,5, 1 : 250 и 1 : 1000 практически не мешает. Метод применен для определения примеси Ca в солях щел. металлов; определение Ca в аммониевых солях возможно только после удаления NH_3. Т. Л.

78429. Быстрое и точное определение окиси кальция в малых количествах осадочных отложений. **К о ц и, Т и т ц е** (Eine rasche Präzisionsbestimmung von Kalk

in kleinen Sedimentmengen. Koczy F., Titze H.), Z. analyt. Chem., 1956, **150**, № 2, 100—120 (нем.)

Метод титрования $CaCO_3$ в ацетатном буферном р-ре (pH 5) 1,0 н. $Ba(OH)_2$ (Gripenberg S., Meddelanden från Oceanografiska Institutet i Göteborg. 22. Göteborgs Kungl. Vet. Vitterh.— Samhälles Handl., 7. Följden 1953, Ser. B. Bd. 6. № 9, Acidimetric Carbonate Analysis) дополнен введением поправки p_k на отклонения от стандартных условий. p_k является линейной функцией расхода $Ba(OH_2)$. Кривые строят по р-рам $CaCO_3$. Установка титра $Ba(OH)_2$ исключается. Для получения воспроизводимых значений p_k определяют температурный коэфф. для ацетатного буферного р-ра. Анализируемую пробу (10—100 *мг* $CaCO_3$) обрабатывают 15 *мл* 0,2 н. CH_3COOH (разб. лед. CH_3COOH титруют при нагревании 0,1 н. р-ром NaOH в присутствии фенолфталеина) и 5 *мл* 2 н. р-ра $(CH_3COO)_2Ba$, пропускают ~ 10 мин. воздух (без CO_2) со скоростью 5 пузырьков в 1 сек. и, не прекращая подачи воздуха, добавляют 10 *мл* р-ра $(CH_3COO)_2Ba$. Через 5 мин. смесь титруют в широкогорлой колбе с двумя боковыми отводами (приведен рис.) 0,1 н. $Ba(OH)_2$, содержащим 1 *экв* $(CH_3COO)_2Ba$ (127,7 *г/л*). Р-р должен оставаться прозрачным 20 мин. после определения. Метод проверен на образцах каолинита и монтмориллонита. Погрешность за счет ионного обмена исключается. Л. А.

78430. Комплексометрическое определение цинка и кадмия в цианистых электролитах. **Чернуха Г. Н., Гуркина К. М.,** Завод. лаборатория, 1956, **22**, № 6, 656—657

CN^- переводят при помощи CH_2O в аминонитрил, и Zn или Cd определяют прямым титрованием 0,1 *M* р-ром комплексона III в присутствии индикатора эриохромчерного Т. При определении Zn в электролите латунирования в качестве индикатора употребляют кислотный хромтемно-синий К. Необходимое значение pH (9—10) создают добавлением буферного р-ра (54 *г* NH_4Cl + 350 *мл* NH_4OH в 1 *л* воды). При анализе электролитов цианистого цинкования и кадмирования на 1 *мл* электролита употребляют 1—2 *мл* 10%-ного р-ра CH_2O; при анализе электролита латунирования на 5 *мл* электролита добавляют 2 *мл* 10%-ного р-ра CH_2O. Определение продолжается 8—10 мин. Т. Л.

78431. Ультрамикроопределение цинка. **Лакур, Хейндрикс** (Ultramicro-determination of zinc. Lacourt Melles A., Heyndryckx P.), Chem. Age, 1956, **74**, № 1925, 1225—1226 (англ.)

Метод основан на измерении светопоглощения окрашенным пятном комплекса дитизоната Zn на фильтровальной бумаге ватман № 4. Этим способом определяют 0,1—3 γ Zn; воспроизводимость результатов 0,29—0,09%. Для фотометрирования употребляют пятно на хроматограмме или пятно р-ра Zn^{2+} на фильтровальной бумаге без вымывания или разбавления. Максимум кривой светопоглощения дитизоната Zn лежит при ~ 520 *мμ*. Результат контрольного опыта хорошо воспроизводим и может служить для серии определений. Кривую снимают при ширине щели 0,28 *мм*, W-лампе, 1-*см* кювете. Конц-ия дитизона составляет 15 *мг* на 100 *г* р-рителя. Предварительное хроматографирование способствует получению более точных результатов. М. П.

78432. Трилонометрическое определение окиси цинка в цинковых белилах и катализаторе метанола. **Белавская Ю. И.,** Завод. лаборатория, 1956, **22**, № 4, 422—423

Навеску Zn-белил (3 *г*) растворяют при кипячении в 100—150 *мл* воды и 15—20 *мл* конц. HCl. Р-р разбавляют до 500 *мл*, 25 *мл* полученного р-ра нейтрализуют NH_4OH по бумажке конго красной с избытком в несколько капель, добавляют 25—30 *мл* воды, 10 *мл* хлоридно-аммиачного буфера, 5—8 капель 0,5%-ного спирт. р-ра кислотного хромтемносинего и титруют 0,1 н. комплексоном III до перехода окраски в голубовато-синюю. Для определения ZnO в катализаторе навеску ~ 1 *г* смешивают в тигле с 5 *г* $KClO_3$, присыпают слоем $KClO_3$ (1—2 *г*) и сплавляют. Плав выщелачивают 100—150 *мл* воды и 5 *мл* конц. HCl, р-р разбавляют до 500 *мл* и далее ведут анализ, как описано выше. Расхождение результатов описанного метода и ГОСТ объясняются неточностью последнего. Т. Л.

78433. Открытие иона кадмия дробным методом. **Шуб Н. С.,** Ж. аналит. химии, 1956, **11**, № 2, 251 (рез. англ.)

Для открытия Cd^{2+} в пробирку вводят ~ 3 *мл* смеси, содержащей катионы III, IV, V аналитич. групп (без As), добавляют по 0,1—0,2 *г* KCl, K_2SO_4, KNO_3 и ~ 0,5 *г* порошкообразного Fe. Смесь кипятят ~ 1 мин., горячий р-р фильтруют, к 2 *мл* прозрачного фильтрата добавляют 2 *мл* 1 н. HCl и 2 *мл* свеженасыщ. сероводородной воды. При наличии Cd^{2+} образуется желтый осадок или желтая муть CdS. Открываемый минимум 100 γ Cd в 2 *мл* р-ра. Предельное разбавление 1 : 20 000. Продолжительность опыта 2—3 мин.; Fe не восстанавливает в присутствии NO_3^- ионы Ag^+ и Pb^{2+}. Ag можно отделить в форме хлорида, Pb — в форме сульфата. Количественно восстанавливаются катионы IV и V аналитич. групп. Sn(4+) восстанавливается Fe до Sn(2+), но в присутствии NO_3^- при кипячении р-ра с Fe-порошком Sn полностью переходит в осадок. А. Р.

78434. Поиски органических реагентов для цветных реакций на алюминий. **Кузнецов В. И., Драпкина Д. А.,** Тр. Всес. н.-и. ин-та хим. реактивов, 1956, вып. 21, 18—25

На примере 17 азосоединений изучено отношение к Al различных атомных группировок и установлено, что по контрастности и чувствительности р-ций наилучшими являются азосоединения, образуемые пирокатехином в частности стильбен-2,2'-дисульфокислота-4,4-*бис*-[-< азо-1 > -3,4-диоксибензол] (стильбазо) (**I**) и 8-оксинафталин-3,6-дисульфокислота- <1-азо-1->3,4-диоксибензол (**II**), синтезируемые из доступного сырья и достаточно устойчивые. **I** и **II** пригодны для открытия и определения Al в присутствии 100-кратных кол-в Be. Очистка и синтез **I** выполняются легче, определение Al в присутствии Be при помощи **I** несколько удобнее. Предельное разбавление при использовании обоих реагентов 1 : 100 000 000. Описанные реагенты эффективнее, чем алюминон и эриохромцианин R. Т. Л.

78435. Комплексометрическое определение алюминия в силикатах и шлаках. **Черников Ю. А., Добкина Б. М., Херсонская Л. М.,** Завод. лаборатория, 1955, **21**, № 6, 638—642

Образцы бокситов и Ti-шлаков подвергают щел. сплавлению при 600—700° в течение 15—20 мин. для отделения Fe и Ti. Остающиеся в р-ре Fe, Mn и Ni выделяют в форме сульфидов с помощью 5%-ного р-ра Na_2S. Титрование Al ведут при pH 3,5 0,05 *M* р-ром трилона Б (**I**). Избыток **I** оттитровывают 0,05 *M* р-ром $Th(NO_3)_4$ с индикатором ализарин S. Наличие в титруемом р-ре ⩽ 10 *г* NaCl не мешает. При избытке Na_2S происходит выделение колл. S, на которой адсорбируется $Al(OH)_3$; это ведет к заниженным результатам. Наличие 50 *мг* SiO_2 титрованию Al не мешает. Для снижения кол-ва переходящего в р-р Ti, который может образовывать комплексы с **I**, при сплавлении добавляют CaO. Cr, находящийся в форме Cr(6+), титрованию Al не мешает. Проверка метода на образцах бокситов и Ti-шлаков показала хорошую сходимость результатов с данными определения Al в форме Al_2O_3 весовым методом. Г. З.

78436. Гематоксилин (окисленный) — колориметрический реактив на лантан и иттрий. **Сарма, Рагхава-Рао** (Haematoxylin (oxidized) — a colorimetric reagent for lanthanum and yttrium. Sarma T. P.,

Raghava Rao S. V.), J. Scient. and Industr. Res., 1955, (B — C) 14, № 9, B450 — B453 (англ.)

Метод колич. определения La и Y основан на измерении оптич. плотности (D) лаков, образуемых этими элементами с окисленным гематоксилином (I). При pH < 5 лаки еще не образуются, но при pH 6,2 катионы La и Y полностью связываются с I в комплекс. Поэтому для измерения D при 600 или 650 $m\mu$ используют р-ры с pH 6,2. В этих условиях закон Бера для обоих лаков выполняется. Относительная погрешность определения 0,0335—0,2500 *мг* Y_2O_3 и 0,1600—0,3200 *мг* La_2O_3 составляет $\sim 2\%$. Добавление 1 *мг* Y_2O_3 к 10 *мл* реактива с последующим разбавлением р-ра до 100 *мл* вызывает увеличение D р-ра при 600 и 650 $m\mu$ соответственно на 0,82 и 0,41. Соответствующее увеличение D при добавлении 1 *мг* La_2O_3 составляет 0,16 и 0,14. При введении смеси X *мг* Y_2O_3 и Y *мг* La_2O_3 D возрастает при 600 $m\mu$ на $0,82X + 0,16Y$, а при 650 $m\mu$ — на $0,41X + 0,14Y$. Решением этой системы двух ур-ний можно определить La и Y при их одновременном присутствии. Оба элемента могут быть определены при конц-ии 0,5 (La) и 0,2 (Y) *мг/л* (в расчете на окислы). Для приготовления реактива 0,4 *г* перекристаллизованного из спирта гематоксилина растворяют при умеренном нагревании в 100 *мл* 1 н. HCl, добавляют к р-ру разб. аммиака до появления красной окраски, а затем 6 *мл* 20%-ной H_2O_2 и 100 *мл* 1%-ной CH_3COOH. Смесь нагревают 2 мин. на водяной бане, охлаждают и разбавляют до определенного объема. Аликвотные пробы полученного р-ра после регулировки pH до нужного значения разбавляют водой с тем же pH и доводят конц-ию I до $2,341 \cdot 10^{-3}$ M. Природа I не выяснена. Отношение La(Y) к I в образующихся лаках, по данным метода непрерывных изменений, равно 1 : 2. Н. П.

78437. Весовое определение церия периодатным методом. Александров Г. П., Тихонова В. С., Укр. хим. ж., 1956, 22, № 3, 379—382

Описано отделение Ce от 750-кратного кол-ва редкоземельных элементов (РЗЭ) и определение его в форме периодата. Установлено, что Ce^{4+} количественно осаждается насыщ. р-ром KJO_4 при pH 4. Для отделения РЗЭ от Ce использована растворимость их периодатов в 0,08—0,13 н. HNO_3. Для полноты отделения Ce осаждение повторяют. Определение Ce не мешает дальнейшему определению РЗЭ, которые осаждают из р-ра в 0,3 н. HNO_3 в форме оксалатов. Точность определения Ce описанным методом не уступает точности броматного и иодатного методов. В. Л.

78438. Соосаждение таллия (I) с хлоридом серебра. Осаждение из гомогенных растворов. Гордон, Питерсон, Берт (Coprecipitation of thallium (I) with silver chloride. Precipitation from homogeneous solution. Gordon Louis, Peterson J. I., Burtt B. P.), Analyt. Chem., 1955, 27, № 11, 1770—1774 (англ.)

Исследовано осаждение AgCl (I) из гомог. р-ров и соосаждение Tl^+ с I. В качестве осадителей иона Ag^+ применен ряд органич. в-в, при гидролизе дающих ионы Cl^-. Соосаждение (РЖХим, 1955, 9630, 14144) I и Tl^+ проводилось из р-ра аммиачного комплекса Ag (0,1 *г* на 100 *мл* р-ра). Для перевода Ag в ионное состояние (разрушение комплекса) применялся β-оксиэтилацетат. Отношение Tl/Ag в осадке было порядка $5 \cdot 10^{-7}$. Приводится методика радиохим. анализа Tl^+ в р-ре и осадке. Показано, что на отношение Tl/Ag практически не влияет доля осажденного Ag при конц-ии Tl^+ 76 γ/100 *мл* р-ра и т-ре 25°. При 60° наблюдался рост отношения Tl/Ag с увеличением доли осажденного Ag. Различие объясняется разной структурой осадков при этих т-рах. На основании полученных данных рассчитаны коэфф. гомог. (D) и гетерог. (λ) распределений по соответствующим ур-ниям и показано, что явление соосаждения I и Tl^+ этими ур-ниями не описывается. При конц-ии Tl^+ 10^{-6} M доля его, перешедшая в осадок, мала, и соосаждение описывается ур-нием $(Tl/Ag)_{крист.} = K_2$. Предполагается, что кажущееся гомогенное распределение внутри кристалла I наблюдается вследствие адсорбции каждым кристаллизующимся слоем I равных кол-в Tl^+ при практически постоянной конц-ии последнего. М. Ж.

78439. Титрование галлия ферроцианидом. Применение метода титрования до остановки. Феттер, Суайнхарт (Titration of gallium with ferrocyanide. Application of dead-stop end point. Fetter Neil L., Swinehart D. F.), Analyt. Chem., 1956, 28, № 1, 122—123 (англ.)

Метод основан на образовании осадка ферроцианида галлия $Ga_4[Fe(CN)_6]_3$ (I) при титровании Ga^{3+} р-ром $K_4Fe(CN)_6$ (II). Титрование $Ga(NO_3)_3$ выполняют при 50° и разности потенциалов между Pt-электродами 230 *мв*. Хотя р-ция образования I при 50° проходит не очень быстро, повышение т-ры не имеет смысла, так как уже при 75° определить конечную точку титрования правильно не удается. Добавлением к-ты к анализируемому р-ру поддерживают pH 2 во время титрования. При использовании для регулировки pH серной, соляной или хлорной к-т Ga^{3+} взаимодействует с II в одинаковых стехиометрич. отношениях, и конец титрования во всех случаях определяется очень точно. Однако при титровании р-ров Ga^{3+}, 0,75 M относительно H_2SO_4 или 1,2 M относительно $HClO_4$, точность определения конца титрования уменьшается. При титровании р-ров Ga^{3+}, 0,02 M относительно NH_4^+, получаются ошибки порядка $+ 5\%$. Н. П.

78440. Микрохимическое открытие индия. Барло (Détermination microchimique de l'indium. Barlot J.), Mikrochim. acta, 1956, № 1-3, 179—183 (франц.: рез. нем., англ.)

Для открытия In (3+) в форме двойных солей, образующихся при взаимодействии $InCl_3$ с хлоридом щел. металла, рекомендуется пользоваться только хлоридами Rb и Cs; кристаллы, образующиеся при употреблении соли Cs мельче и хуже растворимы, чем кристаллы, образующиеся при употреблении соли Rb. К капле солянокислого р-ра In добавляют кристаллик RbCl или CsCl; мгновенно образуются сильно преломляющие кристаллы хлороиндатов. Чувствительность 0,0001—0,0002 *мг* In; $\leqslant 50\%$ Zn, Al и Ga не мешает. При избытке в испытуемом р-ре HCl хлориды Rb и Cs могут быть заменены нитратами. Для идентификации In в присутствии Sn к полученным октаэдрич. кристаллам добавляют 1 каплю р-ра сульфида щел. металла; окраска кристаллов хлороиндатов переходит в желтую, хлоростаннатов в коричневую. In может быть вытеснен из р-ров своих солей металлич. Zn, Al и Mg. Рекомендуется пользоваться металлич. Zn и производить опыт под микроскопом. В нейтрализованный солянокислый р-р вводят кусочек чистого перегнанного Zn; образующиеся дендриты In легко отличить от таковых для Pb или Sn(2+); осадок промывают и обрабатывают разб. HNO_3; Sn образует нерастворимый осадок окислов, Pb идентифицируют в форме иодида. Чувствительность составляет $\sim 0,0001$ *мг* In. Т. Л.

78441. Радиоактивационное определение микроколичеств индия в цинке и в галлии. Хосте, Берге (Determination of micro-amounts of indium in zinc and in gallium by radioactivation. Hoste J., Berghe H. van den), Mikrochim. acta, 1956, № 4-6, 797—803 (англ.; рез. нем., франц.)

При радиоактивационном методе определения микроколичеств In в цинке и галлии в качестве источника тепловых нейтронов использовали 1 *г* Ra-Be. В пробе цинка 10 *г* определяют 0,004—0,16% In со средней погрешностью 2,3% (без разделений). При определении In в галлии необходимо предварительное хим. разделение. Иодид индия экстрагируют диэтиловым эфиром из р-ра, 2 M по HJ. При навеске галлия 0,5 *г*, определяют $\geqslant 0,2$ *мг* In со средней погрешностью $\sim 5\%$. Т. М.

ХИМ

78442. Волюметрическое микроопределение таллия периодатом. Симон Б., Сб. чехосл. хим. работ, 1956, **21**, № 3, 775—777 (рез. нем.)

См. РЖХим, 1956, 68679.

78443. Определение малых количеств тория методом нейтронного активационного анализа. Ледикотт Г. В., Мальман Х. А. В сб.: Применение радиоактивных изотопов в пром-сти, медицине и с. х., М., Изд-во АН СССР, 1956, 166—174

Метод определения микрограммовых и субмикрограммовых кол-в Th в синтетич. материалах, рудах, глинах и иле речного дна основан на использовании следующей ядерной р-ции: $Th^{232}(n, \gamma)\,Th^{233} \xrightarrow[23,3\text{ мин.}]{\beta\,\gamma} Pa^{233}$ (27,4 дня). Через 4,5 часа после удаления анализируемого образца из реактора активность Th^{233} практически нацело исчезает, а Pa^{233} измеряют с помощью γ-сцинтилляционных счетчиков с кристаллом NaJ, активированного Tl. Скорость счета с помощью этих счетчиков составляла $\sim 10^5$ имп/мин на 1 *г* Th. При анализе твердых в-в взвешенные кол-ва анализируемого образца и стандарта (напр. $Th(NO_3)_4$) помещают в небольшие кварцевые пробирки, закрывают их пробками с Al-обертками и вводят в контейнер для облучения, длительность которого зависит от конц-ии Th и размера образцов. Большинство исследованных образцов облучалось 4 часа в нейтронном потоке $6 \cdot 10^{11}$ нейтронов на 1 *см*² *сек*. Для анализа жидких проб аликвотные части р-ра образца и стандарта вводят в полиэтиленовые сосуды, которые помещают в контейнер для облучения. Через 4,5 часа после окончания облучения отделяют Pa^{233} от активных примесей экстракцией диизобутилкарбинолом. Метод с успехом проверен на синтетич. р-рах и рудных смесях из монацита + дуннита, на речном иле и глине. Н. П.

78444. Ализарин S как реактив на торий. Изучение весовым, колориметрическим и спектрофотометрическим методами. Сарма, Рао (Alizarin-S, a reagent for thorium. A gravimetric, colorimetric, and spectrophotometric study. Sarma D. V. N., Rao Bh. S. V. Raghava), Analyt. chim. acta, 1955, **13**, № 2, 142—149 (англ.; рез. франц., нем.)

Ализарин S, видимо, непригоден для отделения Th от редкоземельных элементов цериевой группы и весового определения Th. Уточнен ранее описанный (Murthy T. K. S., Rao Bh. S. V. R., Current Sci. (India), 1949, **18**, 248) фотометрич. метод определения Th при помощи ализарина S. Оптич. плотность р-ров (pH 2,8) измеряют при 520 *мμ*. Метод применим для 0,0095—6,3 *мг* ThO_2 в 50 *мл* р-ра. Описан фотометрич. метод определения Th в монаците. Изучена абсорбция Th-комплекса при различных pH (0,7—4,7). Оптич. методами и хим. анализом установлено, что в образующемся комплексе молярное отношение между Th и ализарином S приближается к единице. Обсуждается вопрос о природе комплекса. Константа диссоциации комплекса при pH 2,7 $< 1 \cdot 10^{-8}$. В. К.

78445. Экстракция циркония трибутилфосфатом. Левитт, Фрейнд (Solvent extraction of zirconium with tributyl phosphate. Levitt Arnold E., Freund Harry), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 8, 1545—1549 (англ.)

Для экстракции Zr были использованы солянокислые р-ры $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, полученной в процессе гидролиза $ZrCl_4$ после неоднократной перекристаллизации его из 8,2 *M* HCl. Экстракции производили встряхиванием 25 *мл* трибутилфосфата (**I**) в течение часа при 25±0,2° с 25 *мл* р-ра $ZrOCl_2$ определенной конц-ии. В выделенной после расслоения водн. фазе определяли Zr весовым способом, посредством выпаривания аликвотного объема жидкости с H_2SO_4 или осаждения миндальной к-той или NH_4OH и последующем сожжении ZrO_2. Колориметрич. метод с кверцетином использовали для определения микроколичеств Zr. В водн. фазе определяли Cl^- методом Фольгарда. Органич. фазу центрифугировали для отделения капелек воды, затем аликвотную порцию экстрагировали 4 порциями 2 *M* HCl. В солянокислой вытяжке определяли Zr одним из указанных способов. Cl^- извлекали из аликвотного объема органич. фазы 4 порциями 2*M* HNO_3 и определяли по методу Фольгарда. Установлено, что $ZrCl_4(\mathbf{I})_2$ присутствует в органич. фазе. Снижение *D* при увеличении начальной конц-ии Zr при постоянной конц-ии HCl в водн. фазе и постоянной конц-ии **I** в органич. фазе указывает на большую полимеризацию Zr в водн. фазе, по сравнению с органической. Б. Т.

78446. Определение циркония в сплавах методом радиометрического титрования. Алимарин И. П., Гибало И. М., Завод. лаборатория, 1956, **22**, № 6, 635—636

Метод радиометрич. титрования Zr основан на быстром осаждении осадка стехиометрич. состава при прибавлении к р-ру циркония H_3PO_4. В качестве радиоактивного индикатора использовали P^{32} в форме р-ра $(NH_4)_2HP^{32}O_4$, добавляемого к H_3PO_4. Активность р-ров H_3PO_4 составляла 20 000—50 000 имп/мин на 1 *мл*. К аликвотной порции р-ра Zr (0,1, 0,05 и 0,01 *M* р-р $ZrOCl_2$) 10—25 *мл* в центрифужной пробирке приливали р-р H_3PO_4. После прибавления каждой порции к-ты (1—1,5 *мл*) осадок центрифугировали, отбирали 1 *мл* прозрачного р-ра и измеряли его активность. Конечную точку титрования определяли экстраполированием отрезков кривой титрования (построенной в координатах активность р-ра — кол-во прибавленной H_3PO_4) до пересечения. Установлено, что на осаждение 1 моля $ZrOCl_2$ требуется 1 моль H_3PO_4. Состав осадка соответствует $ZrOHPO_4$; Fe^{3+}, Al^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+} не мешают; Ti^{4+} удерживают в р-ре при помощи H_2O_2. Описанный метод применен для определения Zr в сплавах на Fe-основе. Результаты радиометрич. титрования и весового фосфатного метода хорошо совпадают. Т. Л.

78447. Колориметрическое определение циркония с реагентом арсеназо. Кузнецов В. И., Буданова Л. М., Матросова Т. В., Завод. лаборатория, 1956, **22**, № 4, 406—412

Арсеназо [представляет собой соединение $O = H_2O_3$-$AsC_6H_4{=}N{=}N$-2-$C_{10}H_3{=}(OH)_2{=}1,8{=}(SO_3H)_2{=}3,6$ (**I**)] содержит остаток AsO_3 и вследствие этого взаимодействует с Zr в более кислой среде, чем ализарин S, и быстрее. Для определения Zr в Al- и Mg-сплавах навеску $\sim$1 *г* (> 0,05 *мг* Zr) обрабатывают 25 *мл* HCl (1 : 1), если р-р не прозрачен, добавляют 1—2 *мл* HNO_3, удаляют кипячением окислы азота и разбавляют р-р до 250 *мл*. Аликвотную порцию 5 *мл* (или 10 или 50 *мл*) разбавляют до 30—40 *мл*, прибавляют насыщ. водн. р-р β-динитрофенола и 10%-ный NH_4OH до появления желтой окраски. Затем приливают 10 *мл* 1 н. HCl, 5 *мл* 0,5%-ного р-ра желатины, 5 *мл* 0,02%-ного р-ра **I**, разбавляют до 100 *мл* и колориметрируют в 50-*мм* кювете с фильтром 550—572 *мμ*. Определение можно заканчивать колориметрич. титрованием: р-р контрольной пробы титруют р-ром Zr в 0,1 н. HCl (50 γ/*мл* Zr) до совпадения окрасок анализируемого и контрольного р-ров. Fe^{3+} не мешает при соотношении Zr : Fe = 1 : 100; Al, K, Ca, Mg, Mn, Na, Ce (3+) и Zn не мешают; Nb и Ta не дают цветной р-ции при добавлении реагента к предварительно подкисленным ниобатам и танталатам; при pH 1,5—1,8 р-ции с **I** не дают Bi, Fe^{2+}, Co, Cu, Ni, Sn (4+), Cr (3+), Ce^{3+}. При соотношении Zr : Ti = 1 : 1 окраска соединения Ti с **I** в 10 раз менее интенсивна, чем окраска для Zr. При большем содержании Ti (Zr : Ti = 1 : 5) в р-р контрольного опыта добавляют Ti. Т. Л.

78448. Об открытии свинца в рудах методом растирания. Ожигов Е. П., Рафиенко М. А., Иваненко Л. К., Ж. аналит. химия, 1956, **11**, № 3, 361—362 (рез. англ.)

Уточнен метод открытия Pb растиранием с $KHSO_4$, а затем KJ применительно к сложным полиметаллич.

XUM

и флюоритовым рудам. Метод обладает высокой специфичностью и чувствительностью. В. С.

78449. **Количественное определение олова посредством арсоновых кислот. Портнов** (用苯胂酸化合物作錫的容量分析 · 波爾諾夫 A. E.), 化學世界, Хуасюэ шицзе, 1956, № 1, 48—49 (кит.)
См. РЖХим, 1955, 624.

78450. **Амперометрическое определение ванадия. Ралфс, Лаговский, Бахор** (Amperometric determination of vanadium. Rulfs Charles L., Lagowski Joseph J., Bahor Raymond E.), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 1, 84—86 (англ.)

Метод основан на титровании V (5+) стандартным р-ром Fe^{2+} и на измерении высоты анодной волны окисления Fe^{2+} по мере дальнейшего добавления титрующего реактива по достижении эквивалентной точки. Амперометрич. титрование 10^{-2}—10^{-4} н. V (5+) выполняют с вращающимся индикаторным Pt-электродом при потенциале + 0,65 *в* по отношению к насыщ. к. э. Последний используют в качестве электрода сравнения. Если анализируемый образец содержит > 5% V, то 0,2 *г* анализируемого в-ва растворяют в 10 *мл* 50%-ной H_2SO_4 (**I**). При содержании V < 0,5% берут 2 *г* в-ва и растворяют его в 50 *мл* 50%-ной **I**. В полученном р-ре V (4+) окисляют добавлением небольшого избытком 1%-ного $KMnO_4$, восстанавливая последний избытком 2%-ного KNO_2. Непрореагировавший KNO_2 восстанавливают добавлением 3—4 *г* мочевины. Полученный р-р разбавляют до определенного объема, чтобы конц-ия V(5+) составляла $5 \cdot 10^{-4}$ — 10^{-2} н., а конц-ия **I** 5—10%. Этот р-р титруют амперометрически таким р-ром Fe^{2+} в 5%-ной **I**, чтобы его конц-ия по Fe^{2+} примерно в 10 раз превосходила конц-ию V в титруемом р-ре. Метод с успехом применен для определения 0,33—2,64% V в сталях и сплавах на основе Ti, Cu, Mg, Al, Mn, Cr и O не мешают определению V. Эквивалентные кол-ва Mo и W почти не мешают определению V, если по достижении эквивалентной точки титрующий реактив добавляют небольшими порциями, чтобы эксперим. точки ложились на небольшом расстоянии одна от другой. Если же приходится удалять отфильтровыванием WO_3 (при содержании > 2% W), то при определении V получаются заниженные результаты. Н. П.

78451. **Объемное определение ванадия в сталях. Зеронейт, Лилиэ** (Titrimetrische Vanadinbestimmung in Stahl. Seroneit Artur, Lilie Helmut), Chem. Technik, 1956, **8**, № 5, 295 (нем.)

Для определения V навеску (0,5—2 *г*) растворяют при нагревании в 40 *мл* разб. H_2SO_4 (1:4) с добавкой 5 *мл* 40%-ной HF. К горячему р-ру добавляют по каплям конц. HNO_3 и после удаления окислов азота кипячением добавляют 70 *мл* воды. К кипящему р-ру добавляют по каплям ~3%-ный р-р $KMnO_4$ до выпадения MnO_2. Охлажд. р-р восстанавливают 0,2 н. р-ром соли Мора и вводят 5 *мл* избытка. Затем при ⩽25° к р-ру по каплям прибавляют 0,2 н. р-р $KMnO_4$ до устойчивой фиолетовой окраски, вводят избыток 3—5 *мл* и через 2—3 мин. восстанавливают 2%-ным р-ром $NaNO_2$; избыток $NaNO_2$ удаляют прибавлением 3 *г* $CO(NH_2)_2$. Через 3 мин. добавляют 5 *мл* HF, 50 *мл* 5%-ного р-ра NaF, 2 капли р-ра индикатора (1 *г* дифениламина в 100 *мл* конц. H_2SO_4) и титруют 0,51 н. р-ром соли Мора. Расчет ведут по ф-ле $\% V = A \cdot 0{,}1/B$, где A — кол-во 0,51 н. соли Мора (в *мл*), B — навеска. Определению не мешают W, Mo, Ti и другие металлы. Содержание Cr не должно превышать 4%. При 0,1% V погрешность ±0,005%. Е. Ч.

78452. **Отделение тантала от титана экстракцией. Черников Ю. А., Трамм Р. С., Певзнер К. С.** Завод. лаборатория, 1956, **22**, № 6, 637—639

Для разделения Ta и Ti рекомендуется производить экстракцию фторидов циклогексаноном (**I**); Ta извлекается из среды, 2*M* по H_2SO_4. Удержанию Ti в водн. фазе способствует присутствие в р-ре $(NH_4)_2SO_4$. Степень извлечения контролировали при помощи Ta^{182}. Установлено, что после 3-кратной экстракции **I** фторидного комплекса Ta (общий объем **I** равен объему исходного р-ра) в водн. фазе остается ⩽ 0,4% Ta. Для реэкстракции Ta производят 3-кратное встряхивание экстракта с 7 *мл* р-ра, содержащего 4 *г* $(NH_4)_2C_2O_4$ и 4 *г* H_3BO_3 в 100 *мл*. После 3-кратной экстракции в органич. фазе остается ⩽ 0,07% Ta. Для разрушения **I**, иногда попадающего в реэкстракт, рекомендуется выпаривание последнего с H_2SO_4 в присутствии H_2O_2. Для очистки от Ti экстракт промывают 0,1 н. р-ром HF. Описанный метод применим при анализе различных объектов; он позволяет осуществлять отделение малых кол-в Ta от больших кол-в Ti в присутствии больших кол-во Nb. Продолжительность анализа — несколько часов. Т. Л.

78453. **Об определении мышьяка в пиритах. Живанович** (Prilog odredivanju arsena u piritu. Živanovic Dušan), Croat. chem. acta, 1956, **28**, № 1, 69—71 (серб.; рез. англ.)
См. РЖХим. 1956, 51, 131.

78454. **Исследования в области аналитического применения ониевых соединений. VII. Полярографическое поведение хлорида тетрафенилфосфония по отношению к иону висмута. Синагава, Мацуо, Нэдзу** (分析化學におけるオニウム化合物の適用に關する研究 . 第 7 報 . テトラフエニル . フオスフオニウム. クロライドの蒼鉛イオンに對するポーラログラフ的擧動. 品川睦明, 松尾博, 根津弘幸), 分析化學, Бунсэки кагаку, Japan analyst, 1956, **5**, № 1, 20—23 (япон.; рез. англ.)

Синтезирован хлорид тетрафенилфосфония $(C_6H_5)_4PCl$ (**I**) и изучено его полярографич. поведение. **I** дает одноступенчатую волну восстановления с максимумом примерно при —1,85 *в* (насыщ. к. э.), подавление которого затруднительно. При употреблении соответствующих агентов образования комплексных ионов **I** осаждает Hg^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, Bi^{3+}, Sn^{2+}, Sn^{4+}, Sb^{3+}, Co^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{3+}, Ni^{2+}, Zn^{2+} и т. д. и анионы J_3^-, SCN^-, ClO_4^-, JO_4^-, BF_4^-, MnO_4^-, $S_2O_8^{2-}$, WO_4^{2-}, MoO_4^{2-}, $Cr_2O_7^{2-}$, VO_4^{3-}, $Fe(CN)_6^{3-}$, $Fe(CN)_6^{4-}$ и $Fe(C_2O_4)_3^{3-}$ и реагирует с различным гетерополикислотами с образованием осадков. Р-ция с Bi^{3+} является особенно чувствительной; достигнуто полное полярографич. осаждение. Осуществлено амперометрич. титрование Bi^{3+} р-ром **I**; погрешность определения ±1%; Сообщение VI см. РЖХим, 1956, 65182. Т. Л.

78455. **О восстановлении шестивалентного хрома глюкозой в сернокислых растворах хромпика. II. Анализ растворов, восстановленных глюкозой. Кюнцель, Монсхеймер** (Über die Chrom-VI-Reduktion mit Glukose in schwefelsauren Dichromatlösungen. II. Die Analyse von Glukosereduktionsbrühen. Küntzel A., Monsheimer R.), Leder, 1955, **6**, № 7, 150—157 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

3- и 6-валентный Cr в частично восстановленном глюкозой р-ре определяли следующим образом: устанавливали общее кол-во Cr обычным лабор. способом после окисления Cr(3+) H_2O_2 в щел. р-ре и 30—40-минутного кипячения для удаления перекиси. Остаточный Cr(6+) определяли иодометрически в сильноразб. р-ре; при этом окраска Cr^{3+} не мешала наблюдению за изменением окраски индикатора. Непрореагировавшую глюкозу определяли после отгонки с паром летучих компонентов и удаления Cr в форме гидрата окиси путем окисления фелинговым р-ром. Для определения свободной и связанной CO_2 применяли газоволюметрич. метод. При отгонке с паром определяли HCOOH и CH_2O, но не CH_3COOH. Рекомендуется ряд добавочных обработок для устранения препятствий, вызываемых наличием избытка сахара и продуктов его окисления. Полученные авторы считают ориентировочными. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 70467. Б. Т.

78456. Кинетические методы количественного анализа. Сообщение 3. Определение малых количеств молибдена. Яцимирский К. Б., Афанасьева Л. П., Ж. аналит. химии, 1956, **11**, № 3, 319—322 (рез. англ.)

Метод основан на использовании катализа молибденом р-ции окисления йодида перекисью водорода. Метод проверен в области конц-ий от $1,8 \cdot 10^{-7}$ до $9,1 \cdot 10^{-7}$ *М*. Изучено влияние посторонних в-в на точность определения. Сообщение 2 см. РЖХим, 1956, 51046. В. С.

78457. Фазовый анализ соединений молибдена. Заблоцкая В. Л., Тр. Северо-Кавказск. горно-металлургич. ин-та, 1956, вып. 13, 113—120

Предлагаемый метод фазового анализа предназначен для определения состава обожженного концентрата, отвала и других Мо-содержащих материалов. Определению MoO_2 мешают водорастворимые соединения железа, которые предварительно удаляются получасовым кипячением анализируемой пробы с водой. К прокипяченному и промытому осадку добавляют 20 *мл* 0,1 н. $AgNO_3$ и 25 *мл* аммиака. Смесь взбалтывают в темной склянке 6—8 час. и отфильтровывают. По разности содержания Ag^+ в исходном р-ре и в фильтрате определяют кол-во Ag^+, израсходованное на окислении MoO_2. Все окисленные соединения Мо, кроме MoO_2, растворимы в NaOH. Поэтому сумму Мо, связанного в MoO_2 и молибденит, определяют вычитанием из общего содержания Мо кол-ва Мо, перешедшего в р-р при кипячении пробы с 20%-ным NaOH. Молибдат меди определяют (после выщелачивания из пробы $CuSO_4$) растворением в 2%-ном гидразине (I) при кипячении. Полученный р-р для окисления I обрабатывают при кипячении азотной к-той, выпаривают до выделения SO_3, а затем определяют медь обычными способами. Молибдат свинца переводят в р-р кипячением пробы в 20%-ном NaOH и определяют затем Pb дитизоновым методом. Эту обработку выполняют после растворения $PbSO_4$ и PbO в р-ре NaCl на холоду. Определению молибдата Са предшествует выщелачивание из анализируемой пробы карбоната Са, которое осуществляется ее взбалтыванием с 10%-ным цитратом натрия. Затем из пробы растворяют молибдат Са кипячением с 100 *мл* 5%-ного р-ра I и в р-ре определяют Са. Для определения молибдата железа пробу сначала освобождают от $Fe(OH)_3$. С этой целью пробу взбалтывают на холоду 1,5 часа с 200 *мл* 2%-ного сернокислого или солянокислого I, осадок отфильтровывают и промывают р-ром I. Из промытого осадка молибдат железа извлекают кипячением в течение 1 часа с 100 *мл* 3%-ного цитрата Na. Нерастворившийся остаток отфильтровывают, промывают 5%-ным NH_4Cl, в фильтрате действием 10%-ного $KMnO_4$ разрушают лимонную к-ту и аммиаком осаждают $Fe(OH)_3$. Для окончательного удаления Mn переосаждают $Fe(OH)_3$ в присутствии 2 *г* NH_4Cl, а затем определяют железо объемным методом. MoO_3, присутствующую в недостаточно выщелоченных отвалах, определяют по разности кол-ва окисленного Мо, растворимого в щелочи, и кол-ва Мо в составе молибдатов Pb, Ca, Fe, а также не полностью отмытого Мо. Н. П.

78458. Определение содержания урана по флуоресценции. Бурек (Fluorescencyjne oznaczanie zawartości uranu. Burek Jerzy), Przegl. geol., 1956, № 6, 258—262 (польск.)

Обзор. Библ. 16 назв. Н. Т.

78459. Анализы проб, содержащих уран, ниобий и цирконий. Элвинг, Олсон (Analysis of samples containing uranium, niobium, and zirconium. Elving Philip J., Olson Edward C.), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 3, 338—342 (англ.)

Разработаны методы анализа смесей, содержащих А) U и Zr; Б) U, Nb и Zr и В) Nb-руды. Для приготовления р-ров: А) к сернокислому р-ру (кол-во H_2SO_4, эквивалентное 10 *мл*) добавляют 10 *мл* воды, ~0,001 н. $KMnO_4$ (до неисчезающей окраски) и 2 *мл* конц. HCl; Б) добавляют конц. H_2SO_4 (общее содержание H_2SO_4 10 *мл*), в присутствии оксалата прибавляют 25 *мл* конц. HNO_3; В) пробу сплавляют с K_2CO_3 и плав растворяют в воде с добавкой KOH, фильтруют, подкисляют 10%-ной H_2SO_4 и добавляют по 5 *мл* конц. H_2SO_4 и HCl. Каждый р-р выпаривают до паров SO_3, добавляют 1 *мл* 1%-ного р-ра желатины и разбавляют до 100 *мл* (в случае В при помощи конц. HCl). Zr определяют амперометрич. титрованием купфероном (РЖХим, 1955, 23942): для А) при — 1,0 *в* (насыщ. к. э.); для Б) аликвотную порцию (~0,1 *мМ* Zr) предварительно центрифугируют с 50 *мл* 10%-ной H_2SO_4, 3 *мл* 30%-ной H_2O_2 и 25 *мл* 10%-ной H_2SO_4 насыщ. $(NH_4)H_2PO_4$ (смесь I) (~25 *г* на 100 *мл* к-ты), промыв несколько раз осадок (при центрифугировании) смесью из 50 *мл* I, 50 *мл* 10%-ной H_2SO_4 и 3 *мл* 30%-ной H_2O_2. Вместе с суспендированным фосфатом Zr титруется Hf. В другой порции всех анализируемых р-ров определяют полярографически после удаления O_2, U (6+): А) от 0,0 до — 0,5 *в* (насыщ. к. э.); Б) от —0,3 до —0,4 *в* (насыщ. к. э.) и Nb (5+) : Б) по высоте волны, без учета остаточного тока, В) по значению i_d, пользуясь калибровочной кривой, одновременно полярографируются незначительные кол-ва Sn (4+). Погрешность составляет: А) для Zr $\pm$ 0,6%, для U $\pm$ 1,1%; Б) для U, Nb и Zr соответственно $\pm$ 1,0, $\pm$ 1,0 и $\pm$ 0,5%. Среднее содержание Nb_2O_5 в рудах по В) 35,1$\pm$0,3% (против 34,9%). Ионы, восстанавливаемые в сернокислых р-рах (Б) в интервале от — 0,1 до — 0,4 *b* мешают определению U. Л. А.

78460. Полярографическое определение двух- и трехвалентного железа в минералах для керамики. Бин, Голдберг (Polarographic determination of ferrous and ferric iron in refractory minerals. Rien George S., Goldberg Edward D.), Analyt. Chem., 1956, 28, № 1, 97—98 (англ.)

Метод определения Fe^{2+} и Fe^{3+} при их одновременном присутствии основан на измерении катодной волны восстановления Fe^{3+} и анодной волны окисления Fe^{2+} в цитратсодержащем р-ре. 0,1—0,2 *г* измельченного анализируемого в-ва смешивают в Pt-тигле с 6-кратным по весу кол-вом метафторобората натрия. Pt-тигель прикрывают перевернутым глиняным тиглем, через который в течение 5 мин. пропускают N_2. Смесь нагревают в атмосфере N_2 до плавления при 1000—1050° и выдерживают при этой т-ре ~5 мин. до получения однородного расплава. Тигель охлаждают в токе N_2 и взвешивают, плав извлекают, измельчают под ацетоном и высушивают в токе N_2, аликвотную пробу весом 0,3—0,4 *г* растворяют в 50 *мл* свободного от O_2 индифферентного электролита (ИЭ), не прекращая пропускания N_2. ИЭ имеет pH 4,00 и содержит 0,25 моль/*л* цитрата натрия, 0,25 моль/*л* лимонной к-ты и 0,50 моль/*л* KNO_3. Во избежание фотохим. восстановления цитратного р-ра его помещают в сосуд из цветного стекла или же полярографируют в отсутствие сильного света. Полярографирование выполняют в интервале от + 0,15 до — 0,35 *в*. Результаты полярографич. и перманганатометрич. определений 5—20% FeO в составе различных силикатов удовлетворительно согласуются между собой. Mn^{2+} не мешает полярографич. определению Fe^{2+} и Fe^{3+}. Ур-ние Ильковича выполняется и для катодной и для анодной волн. Н. П.

78461. Быстрое и точное гетерометрическое определение железа с алюминоном в присутствии избытка посторонних металлов. Бобтельский, Бен-Бассат (A quick and precise heterometric determination of iron with aluminon in excesses of foreign metals. Bobtelsky M., Ben-Bassat A.), Analyt. Chim. acta, 1956, **14**, № 5, 439—445 (англ.; рез. франц., нем.)

Гетерометрический метод определения Fe^{3+} основан на образовании нерастворимого соединения Fe^{3+} с алюминоном. Анализируемый р-р подкисляют HNO_3, разбавляют до конц-ии Fe 0,0004—0,001 *М* (0,2 — 0,5 *мг* Fe). В отсутствие избытка посторонних металлов к 10 *мл* р-ра Fe^{3+}

XUM

прибавляют 1 *мл* 1 *М* CH_3COOH, 1 *мл* 0,1 *М* р-ра $Cr(NO_3)_3$ и титруют гетерометрически 0,003—0,006 *М* водн. р-ром алюминона. Так же ведут титрование в присутствии избытка (≤ 99,5%) ионов Cr^{3+}, Al^{3+}, Pb^{2+}, Cd^{2+}, Cu^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}, Mg^{2+}, Ba^{2+} и Ca^{2+}; к анализируемому р-ру предварительно добавляют 1—2 *мл* 1*М* р-ра $Cr(NO_3)_3$. Продолжительность титрования 10—15 мин., погрешность ⩽2%. Ф. Л.

78462. Цветные реакции на феррицианиды с диметиламиноантипирином и тетраметилдиоминодифенилметаном. Крешков А. П., Вильборг С. С., Филиппова К. И., Дроздов В. А., Ж. аналит. химии, 1956, **11**, № 2, 212—215 (рез. англ.)

Предложены 2 новые качеств. р-ции на $Fe(CN)_6^{3-}$. Первая р-ция основана на получении окрашенного в фиолетовый цвет продукта, образующегося при окислении диметиламиноантипирина (пирамидона) (**I**) $Fe(CN)_6^{3-}$. **I** легко окисляется $Fe(CN)_6^{3-}$ в присутствии Zn^{2+}, Cu^{2+}, Mn^{2+}, Pb^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Bi^{3+}, которые увеличивают потенциал системы $[Fe(CN)_6]^{3-} \rightleftarrows [Fe(CN)_6]^{4-}$ за счет уменьшения конц-ии $[Fe(CN)_6]^{3-}$. Выполнение р-ции возможно в широком интервале pH. В аммиачной среде р-ция специфична для $Fe(CN)_6^{3-}$, так как большинство других окислителей взаимодействуют с **I** только в кислой среде. Для выполнения р-ции к 1 *мл* испытуемого р-ра приливают 1 *мл* 2%-ного р-ра **I** и 2 капли насыщ. р-ра соли Zn. В присутствии $Fe(CN)_6^{3-}$ появляется сине-фиолетовая окраска или того же цвета осадок. Чувствительность р-ции 10 γ. Разведение 1 : 120 000. Р-ция может быть выполнена капельным методом на фарфоровой пластинке. Вторая р-ция $Fe(CN)_6^{3-}$ основана на получении окрашенного в синий цвет р-ра с тетраметилдиаминодифенилметаном (основанием Арнольда) (**II**) в присутствии солей Zn. К 1 *мл* исследуемого р-ра добавляют 1 каплю 2%-ного р-ра **II** в ацетоне и каплю 1%-ного р-ра $ZnSO_4$; при этом появляется синяя или голубая окраска. Чувствительность 5 γ. Предельная конц-ия 1 : 200 000. Указанные р-ции позволяют открывать $Fe(CN)_6^{3-}$ в присутствии $Fe(CN)_6^{4-}$, ClO_3^-, BrO_3^-, JO_3^- и других окислителей. А. Р.

78463. Открытие следов никеля методом осадочной хроматографии. Ощаповский В. В., Ж. аналит. химии, 1956, **11**, № 2, 170—176 (рез. англ.)

Лучшими поглотителями для Ni и для разделения пар Ni^{2+} — Co^{2+}, Ni^{2+} — Fe^{2+} и Ni^{2+} — Cu^{2+} являются: диметилглиоксим (**I**) и смесь 10% **I** и 90% стеклянного порошка. Поглотители готовят растиранием в фарфоровой ступке сухих носителя и осадителя. Микроколонки представляют собой стеклянные трубки (высота 50—70, диам. 5—8 *мм*), оттянутые с одной стороны в капилляр с отверстием 1—2 *мм*. Высота слоя поглотителя в колонке 5—6 *мм*. Применяют как сухие, так и мокрые колонки. **I** плохо смачивается нейтр. р-рами, поэтому перед применением такие колонки обрабатывают каплей NH_4OH (1 : 1) и 1—2 каплями воды. В готовую колонку вносят 1 каплю (0,05 *мл*) испытуемого р-ра. Через 2—5 мин. колонку промывают 10—20 каплями воды до получения бесцветного фильтрата. Хорошо растворимые и окрашенные комплексы ионов Co^{2+}, Co^{3+}, Fe^{2+}, Cu^{2+} вымываются водой; остается одна, окрашенная в розовый цвет зона Ni. Чувствительность р-ции открытия Ni зависит от отношения Ni : Co (Fe, Cu) и от состава поглотителя. С уменьшением отношения Ni : Co чувствительность снижается. Так, в р-рах соли Ni открываемый минимум соответствует 0,075 γ Ni в капле; при отношении Ni : Co = 1 : 50 0,125γ; Ni : Co = 1 : 400 0,25 γ, а при отношении Ni : Co = 1 : 5000 только 0,5 γ Ni. При открытии Ni в присутствии Fe в качестве комплексообразователя применяют сегнетову соль; pH р-ра 8—10; 0,15 γ Ni открывают в присутствии 2300-кратного кол-ва Fe. Комплексообразование с NH_4OH и тартратом оказывает положительное влияние на процесс разделения пары Ni^{2+} — Cu^{2+}. При pH р-ра 7—8 0,25 γ Ni в капле р-ра открывают в присутствии 2000-кратного кол-ва Cu. Разработан метод открытия следов Ni в Co-солях и предложен простой способ определения квалификации Co-препаратов. В соответствии с данными ГОСТ готовят р-ры испытуемых препаратов с миним. конц-ией Ni, открываемой при данном отношении Ni : Co. Р-ры испытывают на колонках с **I** и сравнивают результаты испытаний. Если капля р-ра из большей навески дает положительную р-цию, а из меньшей — отрицательную, то препарат отвечает квалификации, соответствующей меньшей навеске. А. Р.

78464. Определение малых количеств никеля экстракцией диметилглиоксимата никеля хлороформом. Применение метода к определению никеля в медных солях. Нильш (Zur Extraktion und Bestimmung kleinster Mengen Nickeldimethylglyoxim mit Chloroform Anwendung des Verfahrens zur Bestimmung von Nickel in Kupfersalzen. Nielsch Walter), Z. analyt. Chem., 1956, **150**, № 2, 114—118 (нем.)

Для определения Ni к 2 *мл* р-ра (⩾ 2 γ/*мл*) в делительной воронке емк. 100 *мл* добавляют 2 *мл* 10%-ного р-ра тартрата Na (**I**). При pH смеси 6,5 ее обрабатывают 3 *мл* буферного р-ра (**II**) (30%-ный р-р CH_3COONa, доведенный CH_3COOH до pH 6,5) и 5%-ным р-ром $NH_2OH \cdot HCl$ (**III**), при pH 8—9 4 каплями р-ра NH_4OH (1 *мл* NH_4OH, уд. в. 0,96, разбавленный до 100 *мл*) + 1 *мл* 5%-ного р-ра **III**. Смесь встряхивают, добавляют 2 *мл* 1%-ного спирт. р-ра диметилглиоксима и 6 *мл* $CHCl_3$ и встряхивают 1 мин. Органич. слой фильтруют в кювету и фотометрируют на фотометре Elko II с Hg-лампой при 366 *мμ* или лампой накаливания при 380 *мμ*. Для определения Ni в солях Cu (0,004—0,018% Ni) 1 *г* соли растворяют в 10 *мл* воды в делительной воронке, добавляют 0,5 *г* **I** + 5 *г* $Na_2S_2O_3$, обрабатывают 5 *мл* **II** и 5 *мг* сухого **III**. После каждого добавления реактивов р-р встряхивают. Далее поступают, как указано выше. Калибровочная кривая, построенная по р-рам 25, 30 и 80 γ Ni, имеет форму прямой. Л. А.

78465. О дробной реакции на кобальт. Попов М. А., Ж. аналит. химии, 1956, **11**, № 3, 357—358 (рез. англ.)

Отмечены неточности, допущенные Г. С. Гольберг (РЖХим, 1954, 29322) при описании дробной р-ции на Co^{2+}. Открытию Co^{2+} мешают соединения одновалентной ртути, HgO, хлористые и сернокислые соли железа никеля. Видимый цветовой эффект р-ции зависит от аниона, с которым связан открываемый катион. В приложении к качеств. анализу методом растирания порошков мешающие в-ва следует показывать не в виде ионов, а в виде солей известного хим. состава. В. С.

78466. Определение кобальта с помощью анодного электровыделения. Использование метода изотопного разбавления. Сальер, Суит (Determination of cobalt by anodic electrodeposition. Utilization of isotope dilution method. Salyer Darnell, Sweet Thomas R.), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 1, 61—63 (англ.)

Метод основан на анодном выделении окиси кобальта (**I**) из меченного Co^{60} р-ра, взвешивании выделившегося осадка и измерении его активности. К определенному объему анализируемого р-ра добавляют 10 *мл* р-ра Co^{60} с активностью 0,5 *мкюри/л*. Р-р забуферивают боратной смесью, добавляют 0,1 *М* р-р NaOH до pH 7,6—7,8 и разбавляют бидистиллатом до 50 *мл*. В случае образования осадка гидроокисей или основных солей фильтруют и из фильтрата выделяют **I** при 1,5—1,8 *в* в течение 40 мин. В качестве анода используют Pt-диск, одна из поверхностей которого подвергалась пескоструйной обработке.

ХИМ

Перед выполнением анализа анод очищают от окисного осадка действием кислого р-ра иодида или оксалата, высушивают 15 мин. при 40° и взвешивают с точностью до 0,002 *мг*. По окончании электровыделения осадок **I** промывают бидистиллатом, фильтром удаляют капельки воды, высушивают на воздухе, а затем 2—2,5 часа при 40° и взвешивают. Активность измеряют с Al-экраном толщиной 70 *мг/см²*, отфильтровывающим β-излучение Co^{60}. Определив по линейному калибровочному графику содержание Co в исследованном р-ре, вводят поправку на кол-во стабильного Co, внесенного с Co^{60}. Наилучшие результаты метод дает при определении 5—15 *мг* Co. Высушенный анодный осадок представляет собой тригидрат **I**. Равные кол-ва Fe, Cu, Cr (в виде $Cr_2O_7^{2-}$), Zn, Bi, Ag, Al, Ba, Ca, Sr, Mg, Pb или Cd не мешают определению Co. Наиболее мешает Mn, от которого Co предварительно отделяют кобальтинитритным методом. Арсениты и мышьяковистая к-та тормозят выделение осадка и поэтому должны быть предварительно удалены при помощи $Fe(OH)_3$ при pH 3. Ртуть выделяют из кислого р-ра действием Cu.
Н. П.

78467. Новый метод колориметрического определения кобальта с помощью монометилового эфира *о*-нитрозорезорцина. Торий (オルソ. ニトロソレゾルシンモノメチルエーテルによるコバルトの新比色定量法. 鳥居鉄也), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1955, **76**, № 3, 328—333 (япон.)

Метиловый эфир *о*-нитрозорезорцина образует окрашенный комплекс с Fe^{2+} и Fe^{3+}, Cu, Ni, Co и Pd. С помощью CCl_4 при pH 1,5—10 экстрагируется только комплекс Co. Интенсивность оранжево-красного окрашивания можно измерять при 375 *мμ*. Присутствие 5000 ч. Fe и 1000 ч. Ni не мешает определению 1 ч. Co.

Chem. Abstrs, 1956, **50**, № 7, 4717. K. Yamasaki

78468. Фотометрическое определение палладия α-фурилдиоксимом. Менис, Рейнс (Colorimetric determination of palladium with alpha-furildioxime. Menis Oscar, Rains T. C.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 12, 1932—1934 (англ.)

При взаимодействии небольших кол-в Pd^{2+} с α-фурилдиоксимом в кислой среде появляется желтое окрашивание р-ра, которое переходит в $CHCl_3$. На этом основаны новые методы колориметрич. определения Pd. Водн. р-ры, содержащие до 15 γ Pd в 25 *мл*, устойчивы 2 часа; р-ры, содержащие относительно большие кол-ва Pd, устойчивы 20 мин. Окраска р-ра в хлороформе устойчива 24 часа. Если кислотность р-ра > 1,4 н. по HCl, то наблюдается понижение оптич. плотности водн. р-ра. Не следует добавлять реактив к сильнокислому р-ру, так как происходит коагуляция соединения. Коагуляция не препятствует определению, если затем производится экстракция хлороформом. Комплекс Pd^{2+} с α-фурилдиоксимом осаждается при конц-ии > 30 γ Pd в 25 *мл*. Чтобы расширить область рабочей конц-ии, рекомендуется определять Pd в водн. р-рах в присутствии 10% (по объему) этилового спирта. Избыток спирта понижает полноту извлечения хлороформом. В водн. р-рах для достижения максим. окраски необходим 20-кратный избыток реактива. Необходим также большой избыток реактива при экстрагировании хлороформом. Для построения калибровочной кривой к р-ру соли Pd в колбе емк. 25 *мл* добавляют 1 *мл* конц. HCl и 2,5 *мл* 100%-ного этилового спирта и столько воды, чтобы общий объем был равен 20 *мл*. Затем прибавляют 1 *мл* 1%-ного водно-спиртового р-ра реактива и разбавляют водой до метки. Оптич. плотность р-ров измеряют при 420 *мμ*. Р-ры подчиняются закону Бера. При изменении конц-ии от 12 до 74 γ Pd в 25 *мл* коэфф. экстинкции изменяется на 2%. При экстракции окрашенного комплекса Pd^{2+} с α-фурилдиоксимом применяется следующая методика: к р-ру Pd в делительной воронке прибавляют 1 *мл* конц. HCl, 1 *мл* 1%-ного водно-спиртового р-ра α-фурилдиоксима и 10 *мл* $CHCl_3$. Р-р взбалтывают 20 сек. и хлороформный слой собирают в колбу емк. 25 *мл*. Экстракцию производят дважды. Органич. слой освобождают от следов влаги добавлением 0,5 *г* Na_2SO_4. Р-р в колбе доводят до метки хлороформом и измеряют оптич. плотность при 380 *мμ*. Р-ры подчиняются закону Бера. В пределах от 15 до 74 γ Pd в 25 *мл* коэфф. экстинкции изменяется в пределах 1%. Платиновые металлы, Au и другие элементы не создают затруднений при определении Pd. Если определение ведут в водн. р-рах, то окрашенные ионы вводят в р-р для сравнения или производят экстрагирование хлороформом. Анионы не мешают, за исключением CN^-. Относительная ошибка определения составляет 1—2%.
В. Ш.

78469. Весовой метод определения двухвалентных палладия и ртути в форме тетраиодмеркурата *бис*-этилендиаминпалладия. Уотт, Соуардс, Мак-Карли (Gravimetric determination of palladium (II) and mercury (II) as bisethylenediaminepalladium (II) tetraiodomercurate (II). Watt George W., Sowards Donald M., McCarley Robert E.), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 4, Part 1, 556 (англ.)

Метод определения Pd(2+) и Hg(2+) основан на образовании нерастворимой при pH 6—8 соли тетрамеркурата *бис*-этилендиаминпалладия (**I**), $[Pd(En)_2]HgJ_4$. Необходимый для осаждения соли реактив $Pd(En)_2Br_2$ (**II**) приготовляли посредством многократного выпаривания смеси из $Pd(NO_3)_2$ или $PdCl_2$ с HBr, нагревания сухого продукта с незначительным избытком водн. р-ра этилендиамина и осаждения **II** добавлением 10-кратного объема C_2H_5OH. Осадок отфильтровывали, промывали абс. C_2H_5OH и сушили в вакууме при 18—20°. Для приготовления стандартного р-ра 0,8052 *г* полученного продукта растворяли в воде и разбавляли до 100 *мл*. Для осаждения **I** использовали ~ 0,05 *М* р-р **II**. При определении Pd устанавливали в аликвотных объемах стандартного р-ра **II** pH 6—8, добавляли по каплям р-р K_2HgJ_4, содержащий в 100 *мл* р-ра 0,3239 *г* HgJ_2 и 1 *г* KJ, до осаждения **I**. После 10-минутного коагулирования осадок отфильтровывали через взвешенный стеклянный пористый тигель, промывали водой и сушили до постоянного веса при 115°. Состав осажденной соли подтвержден прокаливанием пробы до PdO. При определении Hg устанавливали pH 6—8 в аликвотных объемах стандартного р-ра K_2HgJ_4 в указанных пределах, добавляли незначительный избыток р-ра **II** и обрабатывали осадок, как описано выше. Метод дает удовлетворительные результаты.
Б. Т.

78470. Химическое определение бора. IV. Отделение бора от серебра, ртути и свинца методом хроматографии на бумаге. 2. Муто (ホウ素の分析化學的研究. 第 4 報. 銀, 水銀, 鉛とホウ素のペーパ ークロマトグラフイ. その 2 武藤覺), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1955, **76**, № 3, 294—297 (япон.)

В качестве проявителя наиболее подходящим является смесь H_2O и C_2H_5OH в отношении 1 : 4. В обнаруживают прибавлением куркумы и NaOH, а металлы — водн. р-ром H_2S. Величины R_f располагаются в следующем порядке: $B > Ag > Pb > Hg_2^{2+}$. Часть III см. РЖХим, 1956, 10112

Chem. Abstrs, 1956, **50**, № 7, 4711. K. Yamasaki

78471. К вопросу о титриметрическом определении борной кислоты. Сообщение II. Шулек, Сакач, Сакач (Beiträge zur titrimetrischen Borsäure-Bestimmung. II. Mitteilung. Schulek E., Szakács O., Szakács M.), Z. analyt. Chem., 1956, **151**, № 1, 1—15 (нем.)

Метод отделения H_3BO_3 (**I**) от сравнительно больших кол-в фторидов, нитратов, щел. и щел.-зем. металлов основан на отгонке борнометилового эфира (**II**) с заменой

XUM

обычно применяемой H_2SO_4 на р-р $ZnCl_2$. Для определения содержания I в солях 2—5 *г* анализируемого в-ва растворяют в 5—10 *мл* воды, смешивают в дистилляционной колбе перегонного аппарата с 2 *мл* 2%-ной HCl и 5 *мл* р-ра $ZnCl_2$ с конц-ией 1 *г/мл*. Затем начинают отгонку и прекращают ее, как только т-ра кипения достигнет 120°. Жидкость охлаждают, смешивают с 30 *мл* CH_3OH и отгоняют II до достижения т-ры кипения 110°. При первой отгонке I удаляется лишь частично и потому добавление новых порций CH_3OH с последующей дистилляцией повторяют еще 4 раза. Дистиллат улавливают 5%-ным NaOH, полученную жидкость разбавляют равным объемом воды, упаривают досуха, остаток сплавляют с 0,5—1 *г* KOH и плав растворяют в небольшом кол-ве воды. Р-р подкисляют, кипятят для удаления CO_2, нейтрализуют 0,01 н. р-ром NaOH по α-нафтолфталеину, приливают 5 *мл* пентана для защиты от атмосферного CO_2, добавляют на каждые 10 *мл* р-ра 1 *г* маннита и титруют 0,01 н. едким натром по тому же индикатору. Описанный метод титрования по одному индикатору дает особенно хорошие результаты при определении малых кол-в B. Использование общепринятого метода двухиндикаторного титрования с предварительной нейтр-цией р-ра по метиловому красному в таких случаях связано с большими ошибками. Если же анализируемая проба содержит > 2,3 *мг* I, то более точные результаты дает двухиндикаторный метод, хотя и его применение связано с небольшими положительными ошибками. Значительно большие положительные ошибки, наблюдаемые в присутствии фторидов, легко элиминируют добавками $AlCl_3$ + KCl. Следы нитритов разрушают введением добавок глюкозы перед сплавлением с KOH. Метод применим для анализа минеральных солей, природных вод, стекол, ферробора и т. д. Предыдущее сообщение см. Z. anal. Chem., 1952, **137**, 5. Н. П.

78472. **Об определении малых концентраций углерода в сталях и ферросплавах.** **Сапир А. Д.**, Завод. лаборатория, 1956, **22**, № **4**, 508

При определении ⩽ 0,25% C в стали по методам ГОСТ 2331—43 и 2604—44 аппаратом Вюртца — Штролейна необходимо пользоваться эвдиометром, градуированным на 0—0,25% C; комплект из трех эвдиометров предусмотрен также ГОСТ 2887—45 при хим. анализе ферросплавов. Т. Л.

78473. **Быстрый метод объемного определения углерода (графита, активного угля, каменного угля и т. д.) окислением йодноватой кислотой.** **Киба, Охаси, Такаги, Хиросэ** (Rapid volumetric method for the determination of carbon (graphite active carbon, charcoals, etc.) by the decomposition with iodic acid. Kiba Toshiyasu, Ohashi Shigeru, Takagi Tomoo, Hirose Yasuo), 分析化學, Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1953, **2**, 446—451 (Япон.)

Метод основан на выделении J_2 при нагревании C с KJO_3 в конц. H_3PO_4. 5—15 *мг* пробы помещают в пробирку с термометром и трубкой для подачи CO_2. Добавляют 3—4 *мл* конц. H_3PO_4 и 0,2—0,4 *г* KJO_3. Соединяют реакционную пробирку с абсорбционной, содержащей 20 *мл* 0,1 *M* р-ра As_2O_3. Заполняют аппарат CO_2, нагревают до 2500° до осветления р-ра, быстро охлаждают, добавляют к реакционной пробирке 10 *мл* 1 н. H_2SO_4, хорошо взбалтывают и нагревают для отгонки J_2 в абсорбционную пробирку. Избыток As_2O_3 оттитровывают 0,05 н. J_2. Определению мешают MnO_2, NaCl, KCl, $BaCl_2$, $NaNO_3$, KNO_3, $K_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$, $KClO_3$, соли NH_4 и все металлы.

Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 11, 6317. Keihei Ueno

78474. **Определение двуокиси кремния в известково-натриевом стекле.** **Колобова К. К., Герасимова В. А.**, Завод. лаборатория, 1956, **22**, № 3, 286—287

На поверхность образцов стекла в специально сделанные парафиновые лунки помещают по 2 капли плавиковой к-ты и выдерживают 5 мин. при помешивании. Затем в лунку добавляют 5—6 капель воды, переносят полученные р-ры в мерные колбы, промывают лунки 4—5 раз водой, присоединяя промывные воды к основному р-ру. К р-ру в колбе добавляют 5 капель H_2SO_4 (1 : 3) и разбавляют до 250 *мл*. Аликвотные части этого р-ра вносят в цилиндры емк. 10 *мл*, прибавляют по 1 капле H_2SO_4 (1 : 3), по 2 капли 2%-ного р-ра $(NH_4)_2SO_4$ и по 5 капель 5%-ного свежеприготовленного р-ра $(NH_4)_2MoO_4$. После появления желтой окраски кремнемолибденового комплекса прибавляют 5 капель 5%-ной винной к-ты и 1%-ного р-ра аскорбиновой к-ты. Рассчитывают содержание SiO_2 в стекле. Продолжительность анализа 30—35 мин. Т. М.

78475. **Определение иона аммония кондуктометрическим титрованием.** **Пасовская Г. Б.**, Ж. аналит. химии, 1956, **11**, № 2, 237—240 (рез. англ.)

Предложен метод определения NH_4^+ в присутствии посторонних солей кондуктометрич. титрованием NaOH. При помощи р-ра NaOH, 0,00583 *мл* которого эквивалентны 1 *мг* NH_4^+, можно титровать р-ры, содержащие > 4,5 *мг* NH_4^+ в 50 *мл* р-ра. Р-ры с меньшим содержанием NH_4^+ титруют более разб. р-рами NaOH. Минимально определяемое кол-во составляет 0,54 *мг* NH_4^+ в 50 *мл* р-ра. Титрованию мешает присутствие в р-ре SiO_3^{2-}, большие кол-ва K, Na, NO_3^-, SO_4^{2-}, Cl^-. Для удаления CO_3^{2-} и HCO_3^- р-р нейтрализуют HCl по метиловому оранжевому и кипятят 2 мин. Для устранения влияния Ca, Mg, Fe и Al к исследуемому р-ру перед титрованием добавляют небольшое кол-во сухого NaF. Осадок CaF_2 не мешает титрованию. Из р-ров фторидного комплекса Fe NaOH осаждает $Fe(OH)_3$. Кривая титрования в этом случае имеет 2 точки перегиба и состоит из двух отрезков. Один из них соответствует расходу NaOH на осаждение Fe в форме гидроокиси, другой соответствует кол-ву NaOH, израсходованного на титрование NH_4^+. А. Р.

78476. **Спектральное определение малых примесей азота в газообразном аргоне.** **Дианов-Клоков В. И.**, Завод. лаборатория, 1956, **22**, № 4, 444—447

Спектр возбуждают в гейслеровой трубке, питающейся от сети через повышающий трансформатор. Исследуемая смесь при постоянном давл. 10 *мм* рт. ст. непрерывно пропускается через трубку. При визуальной оценке почернений линий определяют N_2 в пределах 0,1—1%. Наиболее удобно использовать для сравнения близко расположенные головы полос N_2 и линии Ar : Ar 3949 N—3943 Å (при конц-ии 0,1—0,2%) и Ar 4044,42 — N 4059,4 Å (при конц-ии 0,4—0,5%). Для объективного контроля применен простой фотоэлектрич. анализатор, содержащий 2 фотоумножителя ФЭУ-19, нагрузки которых непосредственно присоединены к взаимно перпендикулярным отклоняющим пластинам электроннолучевой трубки. По углу наклона светящейся линии на экране непосредственно отсчитывают конц-ию в пределах 0,01 + 0,5%. Питание фотоумножителей производят нестабилизированным выпрямителем от общего делителя. Ошибка анализа 10—20%. Продолжительность анализа при применении анализатора 1—2 мин. В. Д.-К.

78477. **Новый весовой метод определения нитрит-иона при помощи нитритона Б (о-аминоанилида бензолсульфоновой кислоты).** **Комарь Н. П., Мартыненко И. У.**, Ж. аналит. химии, 1956, **11**, № 3, 259—263 (рез. англ.)

Установлено, что при взаимодействии NO_2^- с *о*-аминоанилидом бензолсульфоновой к-ты (I) при pH 1,5—2,8 образуется осадок бензолсульфанил-*о*-фенилендиазимида (II), который удовлетворяет требованиям весового анализа. Для полноты осаждения 1 *г* NO_2^- употребляют 1,5 *M* р-р I. При нагревании на воздухе до 75° II устойчив, но при

ХИМ

90—100° постепенно окисляется, превращаясь в в-во, растворимое в 0,1 н. NaOH. Растворимость **II**, определенная колориметрически (на основе способности **II** образовывать окрашенные р-ры с окислителями) равна (3,0 ± ± 0,3)·10^{-6} *М*. Предлагаемый метод весового определения NO_2^- применен в присутствии многих других ионов. В. Л.

78478. Определение окислов азота методом инфракрасной спектрофотометрии. Бальгери, Клайс (Méthode spectrophotométrique infrarouge de dosage des oxydez d'azote. Balgairies E., Claeys C.), Arch. malad. profess., 1956, **17**, № 3, 259—260 (франц.)

В окислительной атмосфере NO, NO_2 и ее полимеры находятся в равновесии между собой и потому для выполнения анализа достаточно определить один из компонентов смеси. ИК-спектр поглощения такой смеси в атмосфере (в интервале 2—15 μ) имеет дублеты при 3,4 и 4,3 μ, интенсивную полосу поглощения между 5,8 и 6,3 μ, полосу при 7,3 μ и широкие полосы при 7,7 и 12,9 μ. Для выполнения анализа пользуются ИК-лучами с длиной волны 6,29 μ; в этом случае обычные составные части атмосферного воздуха не мешают определению. Метод пригоден для определения окислов азота в газовом потоке. Используя кювету длиной 1 *м*, определяют окислы азота при конц-ии до 5·10^{-5}. Н. П.

78479. Определение нитратов в гидратах окиси алюминия. Сокол, Тымпль (Stanovení dusičnanů v hydrátech kysličníku hlinitého. Sokol L., Tyypl M.), Chem. prumysl, 1956, **6**, № 5, 215 (чеш.)

Описан метод определения небольших кол-в нитратов в гидратах окиси алюминия, применяемых в качестве катализаторов или носителей для смешанных катализаторов. 0,25 *г* хорошо измельченной пробы растворяют при нагревании в 5 *мл* 20%-ного р-ра KOH и дополняют водой до 50 *мл*. 1 *мл* таким образом полученного р-ра смешивают с 10 *мл* уранилацетатного р-ра (85 *мг* $(CH_3COO)_2UO_2$, 7,5 *г* KCl и 110 *мл* 1 н. HCl в 1000 *мл*) и полярографируют в атмосфере N_2. Потенциал полуволны — 1,0 *в*. Относительная погрешность метода ± 2%. Н. Т.

78480. Колориметрическое микроопределение фосфора. Карль (Microdocage colorimétrique du phosphore. Carles Jules), Bull. Soc. chim. biol., 1956, **38**, № 1, 255—257 (франц.; рез. англ., нем.)

К 4 *мл* р-ра, содержащего ≤ 10 γ P, приливают 1 *мл* 3 н. H_2SO_4, 1 каплю р-ра ализаринсульфоната Na (200 *мг* в 100 *мл* воды), 1 *мл* 3,6 н. NaOH и 1 н. H_2SO_4 до перехода окраски. Жидкость нагревают в кипящей водяной бане и прибавляют через 5 мин. 1 *мл* реактива (0,11 н. молибденовой сини, установленного по $KMnO_4$; перед употреблением р-р разбавляют водой 1 : 9). Через 20 мин. смесь быстро охлаждают, разбавляют до 10 *мл* и фотометрируют с красным фильтром при 650—700 *mμ* по сравнению с водой. Чувствительность метода ~ 0,1 γ. За 1 час можно произвести до 20 испытаний. М. Щ.

78481. Применение тиомочевины для колориметрического определения фосфорной кислоты. Мещеряков А. М., Почвоведение, 1956, № 3, 88—90

Колориметрическое определение PO_4^{3-} ведут двумя методами: 1) с $CS(NH_2)_2$ (**I**) при нагревании или 2) с **I** и $SnCl_2$ без нагревания. 1) Р-р, содержащий 0,01—0,06 *мг* P_2O_5, нейтрализуют H_2SO_4, HCl или NaOH в присутствии 3—4 капель насыщ. р-ра α-динитрофенола. Добавляют 2 *мл* молибденового реактива (**II**) (3,762 *г* MoO_3 растворяют при кипячении в 75 *мл* H_2SO_4 уд. в. 1,785; остывший р-р вливают тонкой струей в колбу с 300 *мл* воды и после охлаждения разбавляют до 500 *мл*), 2 *мл* 5%-ного р-ра **I** и разбавляют до 40—45 *мл*. После добавления каждого реактива р-р перемешивают. Одновременно из одноименного фосфата K приготовляют стандартные р-ры. Все образцы выдерживают на водяной бане при 80—90° 30 мин., охлаждают до 18—20°, разбавляют до 50 *мл* и изучают на колориметре. При появлении мути или осадка р-ры до добавления воды фильтруют через 0,5 *см*³ асбестового волокна или оставляют на 24 часа. Гумусовые в-ва мешают определению и для их окисления к исходному р-ру (20—40 *мл* вытяжки из почвы 1%-ным р-ром $(NH_4)_2CO_3$ или K_2CO_3) добавляют 3—5 *мл* 10%-ного р-ра H_2SO_4, нагревают до кипения, добавляют 2—4 *мл* 0,1 н. $KMnO_4$ и кипятят 2 мин. В дальнейшем анализ ведут, как указано выше. 2) После нейтр-ии к р-ру добавляют 2 *мл* **II**, 2 *мл* **I** и разбавляют до 40—45 *мл*. К анализируемому и стандартным р-рам добавляют по 0,5 *мл* свежеприготовленного р-ра $SnCl_2$ (70 *мг* стружек Sn растворяют в 2 *мл* HCl уд. в. 1,19, разбавляют 2 *мл* той же к-ты и водой до 25 *мл*), перемешивают, разбавляют до 50 *мл*, еще раз перемешивают и через 1 мин. изучают на колориметре. В присутствии гумусовых в-в их окисляют вышеописанным способом. М. П.

78482. Определение фосфата титрованием раствором хлористого магния. Заваров Г. В., Житарев Г. А., Карабанов Н. Т., Завод. лаборатория, 1956, **22**, № 6, 650—652

Тринатрийфосфат (6 *г*) растворяют в горячей воде, р-р охлаждают, вводят в колбу с обрезками стеклянных палочек (диам. 2, длина 50 *мм*), добавляют 20 *мл* аммиачно-аммонийной смеси (смесь насыщ. р-ра NH_4Cl с 25%-ным р-ром NH_4OH, 1 : 1), индикатор (р-р 0,1 *г* эриохромчерного Т в 10 *мл* 10%-ного NH_4OH) и титруют р-ром $MgCl_2$ (р-р 145 *г/л* $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ разбавляют таким образом, чтобы 1 *мл* р-ра $MgCl_2$ соответствовал 1 *мл* р-ра PO_4^{3-}). При добавлении 2—3 *мл* р-ра $MgCl_2$ р-р приобретает розовую окраску; при взбалтывании р-ра до перехода окраски в синюю Mg осаждается в форме $MgNH_4PO_4$. Затем р-р $MgCl_2$ добавляют порциями по 0,5—1 *мл* при сильном взбалтывании после посинения р-ра. Взбалтывают до розовой окраски, добавляют 0,5—1 *мл* р-ра $MgCl_2$ и оттитровывают р-ром PO_4^{3-} (252 *г* $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ и 68 *мл* конц. HCl в 1 *л* р-ра) до перехода окраски в синюю, усиливающуюся при взбалтывании. Присутствие Na_2CO_3 (≤ 10% из расчета на вес Na_2HPO_4), NaCl (1 *г* на р-р 1 *г* Na_2HPO_4) и Na_2SiF_6 (≤ 0,3 *г* на 2 *г* Na_2HPO_4) не мешает. Na^+, Cl^- и NO_3^- понижают расход $MgCl_2$; SO_4^{2-} и K^+ повышают его, что вызывает необходимость правильного выбора реактива для нейтр-ции при анализе щелоков, т. е. такого, при котором образуется соль, не искажающая результатов анализов. Т. Л.

78483. Заметка об определении фосфата натрия. Батлер, Ингл (A note on the determination of sodium phosphate. Butler C. G., Ingle P. H. B.), J. Pharmacy and Pharmacol., 1956, **8**, № 4, 264—265 (англ.)

Для определения фосфата натрия 6 *г* анализируемого в-ва растворяют в 100 *мл* воды, добавляют 1 *мл* р-ра индикатора из смеси 4 ч. бромкрезолового зеленого (**I**) и 1 ч. метилового красного (**II**) и титруют 0,5 н. р-ром HCl со свидетелем. В качестве свидетеля применяют 120 *мл* буферного р-ра с pH 4,5 с добавкой 1 *мл* р-ра индикатора указанного состава. Если в качестве индикатора использовать смесь **I** + **II** с отношением компонентов 1 : 1, то наблюдаются отрицательные ошибки определения фосфата порядка 2%. Н. П.

78484. Аналитическое исследование полифосфатов. II. Кривые амперометрического титрования никеля при помощи трифосфата натрия. Кобаяси (ポリリン酸に關する分析化學的研究. 第2報. トリリン酸ナトリウムによるニッケルイオンの電流滴定曲線. 小林正光), 日本化學雑誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1955, **76**, № 7, 796—799 (япон.)

При излучении амперометрич. титрования р-ров Ni^{2+} с конц-ией порядка 10^{-2} моля р-рами трифосфата натрия с конц-ией 0,2·10^{-2}, 0,4·10^{-2}, 0,6·10^{-2}, 0,8·10^{-2}, 1·10^{-2}, 1,2·10^{-2} и 1,4·10^{-2} моля при различных значениях pH (0,7; 3,0; 5,0; 7,5) получены кривые, отличаю-

XUM

щиеся наклоном прямолинейного участка к оси ординат; кривая титрования при pH 7,5 прямолинейна при конц-ии трифосфата натрия $\leqslant 1 \cdot 10^{-2}$ моля и расположена под углом 45° к оси ординат. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 71894. Т. Л.

78485. Применение окислительных методов для объемного определения гипофосфата, фосфита и гипофосфита. Карлайон (Oxidation methods or the volumetric determination of hypophosphate, phosphite, and hypophosphite. Carlyon Stanley J.), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 12, 2401—2402 (англ.)

$P_2O_6^{4-}$, $H_2PO_2^-$ и фосфит (**I**) количеств. окисляют до PO_4^{3-} избытком стандартного р-ра $K_2Cr_2O_7$ в 12 н. H_2SO_4 при т-ре кипения водяной бани. Окисление продолжается 1 час. Избыток $Cr_2O_7^{2-}$ определяют йодометрич. методом (после доведения конц-ии H_2SO_4 до $\sim$3 н. добавлением р-ра NaOH) или добавлением стандартного р-ра соли Мора и оттитровывания избытка Fe^{2+} р-ром $Cr_2O_7^{2-}$. Необходимо вводить поправку на потери $Cr_2O_7^{2-}$ при окислении (0,01—0,03 *мл* 0,1 н. р-ра). Для окисления $P_2O_6^{4-}$, $H_2PO_2^-$ и **I** можно употреблять NaClO. $P_2O_6^{4-}$ окисляют избытком Na_3ClO в р-ре, нейтрализованном $NaHCO_3$; через 30 мин. добавляют избыток арсенита Na и оттитровывают арсенит стандартным р-ром NaClO в присутствии индикатора бордо, потенциометрически или методом заторможенной конечной точки. **I** окисляют небольшим избытком NaClO (в р-ре, содержащем HCO_3^- или Br^-) или NaBrO. Возможно прямое титрование **I** р-ром NaClO в указанных условиях; применяют метод заторможенной конечной точки, $H_2PO_2^-$ окисляют избытком ClO^- в среде 1 н. H_2SO_4; окисление продолжается 10 час. **I** и $H_2PO_2^-$ окисляют избытком Ce^{4+} в р-ре разб. H_2SO_4 в течение 1 часа при т-ре кипения. Параллельно ведут контрольный опыт. Т. Л.

78486. Фотоколориметрическое определение фосфора в жароупорных сталях. Нечаева Е. А., Лапидус Э. С., Завод. лаборатория, 1956, **22**, № 4, 418

Описанный ранее метод (Кокорин А. И., Завод. лаборатория, 1946, **12**, 1) выделения P из жароупорных сталей в форме $FePO_4$ после окисления Cr до Cr (6+) упрощен путем применения в качестве катализатора соли Co. 0,2 *г* стали растворяют в 10 *мл* смеси конц. HCl и конц. HNO_3 (1 : 1), охлаждают, добавляют 3 *мл* H_2SO_4 (уд. в. 1,84), упаривают до паров SO_3, охлаждают, добавляют 40 *мл* горячей воды и фильтруют. Фильтрат разбавляют до 250 *мл*, нагревают до кипения, добавляют 5 *мл* 0,5%-ного р-ра $CoSO_4$ или $Co(NO_3)_2$, 20 *мл* 20%-ного р-ра $(NH_4)_2S_2O_8$ и нагревают до появления малиновой окраски (MnO_4^-). Добавляют 2 капли HCl (1 : 1) и осаждают $Fe(OH)_3$ и $FePO_4$ при помощи NH_4OH. Промытый осадок смывают с фильтра 2—3 *мл* горячей HCl (1 : 1), упаривают до 40 *мл*, фильтруют, фильтрат разбавляют до 50 *мл* и далее ведут анализ обычным способом. При анализе сталей с 0,015—0,035% P получают точные и воспроизводимые результаты. Продолжительность анализа 2 часа. Т. Л.

78487. Реакция образования молибденовой сини и определение фосфора в водах, содержащих мышьяк, кремний и германий. Левин, Роу, Гримальди (Molybdenum blue reaction and determination of phosphorus in waters containing arsenic, silicon, and germanium. Levine Harry, Rowe J. J., Grimaldi F. S.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 2, 258—262 (англ.)

Изучены условия р-ции образования молибденовой сини для P, As, Si, Ge; в качестве восстановителя испытаны $SnCl_2$ и 1-амино-2-нафтол-4-сульфокислота. Установлены условия, при которых фосфаты, арсенаты, силикаты и германаты могут быть дифференцированы по р-ции образования молибденовой сини. Разработан метод определения микрограммовых кол-в P в водах, содержащих $\leqslant$ 10 *мг/л* GeO_2, As_2O_5 и SiO_2 с предварительным соосаждением фосфатов на $Al(OH)_3$; увлеченные в осадок и мешающие последующему определению P примеси As, Si и Ge удаляют путем обработки осадка смесью HF-HCl-HBr. Определение заканчивают спектрофотометрически. Проверка влияния каждой из примесей в отдельности на искусств. смесях (по 0,01—0,10—1,0 *мг* As_2O_5, SiO_2, GeO_2) и всех вместе показала хорошую степень извлечения вводимого кол-ва (5,0—30,0 γ) P_2O_5 (определение P производили по разработанному методу). Найденное кол-во, в основном, превышало взятое кол-во P_2O_5: на 0,2—0,7 γ в смесях с содержанием 5,0—10,0 γ P_2O_5 и на 0,4—1,6 γ при 30,0 γ P_2O_5; введенное в смесь кол-во 20,0 γ P_2O_5 было найдено, в основном, заниженным на 0,2—1,5 γ. Определен P в 5 образцах морской воды следующим методом: 100 *мл* морской воды выпаривали досуха и прокаливали при 600° 30 мин.; охлаждали, прибавляли 6 *мл* HCl (1 :1) и выпаривали. К сухому остатку прибавляли 35 *мл* воды и кипятили до растворения солей. Прибавляли 10 *мл* р-ра $AlCl_3$, нагревали до слабого кипения и прибавляли NH_4OH до слабощел. р-ции в присутствии метилового красного. Выдерживали на бане несколько минут и охлаждали. Смесь в центрифужной пробирке центрифугировали 10 мин. при 1500—2000 об/мин. Прозрачный р-р удаляли, осадок промывали, дважды центрифугируя с двумя 15-*мл* порциями 0,1%-ного р-ра NH_4Cl. Осадок переносили в Pt-чашечку, прибавляли несколько капель HCl и 1 *мл* HF, выпаривали досуха, приливали 5 *мл* HCl и вновь выпаривали. Затем прибавляли 1—2 *мл* HCl и 5 *мл* воды и нагревали до растворения солей. Приливали 1 *мл* HBr и 0,2 *мл* H_2SO_4, выпаривали до паров SO_3, нагревая затем еще несколько минут, и охлаждали. Добавляли 2 *мл* HCl и разбавляли до 30 *мл*. После выдержки к прозрачному р-ру добавляли 5 *мл* р-ра молибдата аммония, разбавляли до 45 *мл*, прибавляли 0,3 *мл* р-ра $SnCl_2$ и разбавляли до 50 *мл*. Спектрометрировали через $\leqslant$ 30 мин. Установлено, что содержание общего P в водах Мексиканского залива составляет 0,018—0,059 *мг/л* в пересчете на P_2O_5. В. Б.

78488. Серный метод определения кислорода (окислов) в металлах. Сообщение I. Определение кислорода в окислах железа, марганца, кобальта, никеля, мышьяка, свинца, кадмия, сурьмы и меди. Бабко А. К., Клейнер К. Е., Маркова Л. В., Завод. лаборатория, 1956, **22**, № 6, 640—645

Изучен температурный режим и другие условия колич. превращения окислов ряда металлов в соответствующие сульфиды и SO_2. При обработке пробы парами S при 500—1000° металл связывается в сульфид, а SO_2 определяют йодометрически. Описан прибор для определения O, состоящий в основном из реакционного сосуда из кварцевого стекла, установки для очистки N_2 и склянок с титрованным щел. р-ром J_2. Для нагрева S и окиси металла (вносимой в лодочке) пользуются электронагревателями; т-ру измеряют Pt — Pt-Rh-термопарами. Установлено, что практически полное взаимодействие в S происходит для Fe_2O_3 при 700° (быстрее при 1000°), для Mn_2O_3 при 500° (быстрее при 900°), для Co_3O_4, NiO, As_2O_3, PbO и CdO при 600° (быстрее при 700—800°), для Sb_2O_4 при 500° (быстрее при 600°), для CuO при 400° (быстрее при 500°). При определении O в свинце и меди чувствительность соответствует результату контрольного опыта (при навеске 1 *г* 2—0,5·10^{-3}% O). Т. Л.

78489. Прибор с электронным контролем для определения серы и галогенов. Коно, Сато, Судзуки, Исобэ (電子管制御式硫黄及びハロゲン分析裝置. 河野哲郎, 佐藤惠子, 鈴木瑞枝, 磯部育子), 日本農藝化學會誌, Нихон ногэй кагаку кайси, J. Agric. Chem.

Soc. Japan, 1955, **29**, № 7, 560—565 (япон.; рез. англ.)

Микроопределение галогенов и серы основано на использовании автоматически контролируемого сожжения (см. РЖХим, 1956, 75369). Анализируемый образец сжигают в токе O_2 в присутствии платиновых катализаторов и определяют содержание галогенов и S по привесу двух серебряных сеток длиной 5 *см* каждая, свернутых в ролик. Для определения галогенов сетку нагревают до 400—450°; после р-ции сетка покрывается галогенидами Ag. Серу определяют при той же т-ре, применяя сетку длиной 10 *см* или 2 сетки длиной 5 *см* каждая. Если применяют одну сетку длиной 5 *см*, то т-ру поднимают до 550°, а скорость тока O_2 снижают до 5 *мл/мин*; после р-ции сетка покрывается налетом Ag_2SO_4. Обычно скорость O_2 при сжигании составляет 10 *мл/мин*. Перед взвешиванием сетку охлаждают на подставке из хромированной Cu. После окончания анализа сетки восстанавливают электролитически, используя в качестве электролита 3%-ную H_2SO_4 (по объему). После каждых 50 анализов, Pt-катализаторы активируют горячим 20%-ным р-ром HNO_3. Определение Cl в 2,4-динитро-Cl-бензоле выполнено с относительной погрешностью $\sim$ 1,4%. Относительная погрешность определения S в сульфотиазоле не превышает 1,4%. Раздельное определение галогенов и S возможно, но затруднительно. Относительная погрешность раздельного определения Br в бромацетанилиде и серы в *n*-толуолсульфонамиде достигает соответственно 2,3 и 3,8%. Н. П.

78490. Определение небольших количеств серы. Чута, Гейтманек, Кучера (Stanovení malých množství síry. Čůta František, Hejtmánek Miloš, Kučera Zdeněk), Chem. listy, 1956, **50**, № 3, 370—372 (чеш.); Сб. Чехосл. хим. работ, 1956, **21**, № 4, 886—889 (нем.; рез. рез. русск.)

Метод колориметрич. определения небольших кол-в S (Scherer P. C., Jr, Sweet W. W., Industr. and Engng., 1932, **4**, 103) видоизменен за счет превращения S в образце путем гидролиза или восстановления в H_2S, который струей инертного газа количественно удаляют из реакционного р-ра и подают в поглотительный р-р (р-р 5 *г* $Pb(NO_3)_2$ и 20 *г* лимонной к-ты разбавляют до 100 *мл*). Оптич. плотность колл. PbS измеряют фотометрич. путем с применением фиолетового светофильтра. Разложение осуществляют в колбе, в которой находятся 2 Al-пластинки (1 × 4 *см*), поверхность которых травлена кипячением с 1%-ной HCl. В колбу прибавляют порциями по 50 *мл* 10%-ную HCl; образующийся H_2 вместе с H_2S поступает в колбу с 1 *мл* поглотительного р-ра и 20 *мл* NH_4OH (уд. в. 0,91), разб. в отношении 1 : 2. Перед выполнением анализа весь прибор заполняют H_2. По окончании поглощения H_2S р-р в колбе разбавляют NH_4OH до 25 *мл* и определяют его оптич. плотность. Кол-во S, превращающейся в определяемый H_2S, составляет 3—40 γ; при большем содержании S выделившийся PbS нельзя сохранить в колл. форме. Превращение S в H_2S для Na_2S и $CS(NH_2)_2$ практически количественное, для NH_4SCN степень превращения составляет 91%, для аллилизотиоцианата 40%, для $Na_2S_2O_3$ 80,5% и для цистина 76,5%. Средняя погрешность определения для Na_2S ± 3,6%, для остальных перечисленных в-в ± 6,4—7,6%. Результаты, полученные для SCN^- и $S_2O_3^{2-}$, не совпадают с литературными (Feld W., Schillings J. Gasbeleuchtung, 1903, **46**, 604). Определение S в сульфитах описанным способом не выполнимо. К. Kámen

78491. Замечания по поводу модифицированного метода Тутвилера для определения H_2S и SO_2 в газах. Стратен (Comments on a modified Tutwiler method for the determination of H_2S and SO_2 in gases. Straten H. A. C. van), Analyt. chim. acta, 1956, **14**, № 4, 325—328 (англ.; рез. нем., франц.)

Обсуждены результаты, полученные при применении модифицированнго метода Тутвилера (Sawyer F. G. и др., Industr. and Engng Chem., 1950, **42**, 1938) в пром-сти. При использовании указанного метода для определения H_2S в азоте, иодометрич. титрование дает правильные результаты. Ацидиметрич. титрование образовавшегося HJ дает заниженные результаты, возможно, за счет окисления HJ. При определении SO_2 в азоте результаты как йодометрич. так и ацидиметрич. титрования занижены из-за потерь SO_2 при введении образца в пипетку за счет растворения в р-ре крахмала. Потери SO_2 зависят от скорости истечения р-ра крахмала из пипетки. Рекомендуется помещать поверх р-ра крахмала слой керосина. При анализе газов, содержащих одновременно SO_2 и H_2S, получают ошибочные результаты; даже при наличии слоя керосина при подаче газа образуется элементарная S за счет р-ции между H_2S и SO_2. При отборе пробы газа сухой пипеткой в условиях вакуума получают более точные результаты, но способ этот сложнее. Сделан вывод, что модифицированный метод Тутвилера применим для определения только SO_2 или H_2S; для анализа газов, содержащих оба компонента, рекомендуется пользоваться другим методом (Straten H. A. C. van, Craats F. van de, L'analyse des gaz dans L'industrie de récupération du soufre selon le procédé Claus. Vol. II, Brussels, Proc. 27ᵉ Congr. Chim. Ind., 1954, Sept., 612 p.), основанным на селективном окислении H_2S и SO_2 в щел. и кислом (или нейтр.) р-рах H_2O_2. Т. Л.

78492. Химический анализ при помощи ультрафиолетового фильтр-фотометра. I. Определение малых количеств иона сульфата. Като, Номидзо, Синра (紫外部用ロ光光度計による化學分析の研究．第 1 報．少量の硫 オンの定量．加藤武，野澤靖璋， 新良宏一郎），日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1955, **76**, № 4, 373—376 (япон.)

Ионы SO_4^{2-} в воде осаждают при помощи $BaCrO_4$, освободившиеся анионы CrO_4^{2-} определяют измерением абсорбции при 366 или 405 *мμ*. Таким способом можно определить 2—120 γ/*мл* SO_4^{2-}.

Chem. Abstrs, 1956, **50**, № 7, 4720. К. Y.

78493. К вопросу об определении сульфатов трилонометрическим методом. Стюнкель Т. Б., Якимец Е. М., Завод. лаборатория, 1956, **22**, №, 6, 653—656

Проверены описанные в литературе методы определения остаточного Ba^{2+} с хромовыми индикаторами; показано, что осадок $BaSO_4$ может растворяться при титровании избытка $BaCl_2$ комплексоном III. Наличие равновесных соотношений конц-ий компонентов неблагоприятно для комплексометрич. определения SO_4^{2-}. В случае неравновесных систем результаты могут быть завышены вследствие усиления адсорбции Ba^{2+} осадком $BaSO_4$ при увеличении конц-ии Ba^{2+}. При правильно выбранном избытке $BaCl_2$ (при 48 *мг/л* SO_4^{2-} 1,5-кратное кол-во $BaCl_2$ по отношению к теоретическому, при $\sim$ 55 *мг/л* SO_4^{2-} 4-кратное) можно получить удовлетворительные результаты. Погрешности возрастают при малых и больших кол-вах $BaSO_4$; необходима предварительная оценка содержания SO_4^{2-} для правильного выбора пробы. Прямое титрование Ba^{2+} с добавлением после конечной точки Mg^{2+} и подбора т-ры и скорости титрования не дает отчетливого перехода окраски р-ра в конечной точке; метод обратного титрования, при котором конечная точка более отчетлива, ведет к погрешностям за счет взаимодействия избытка комплексона III с осадком. Ввиду необходимости установления оптимальных условий для каждого отдельного случая метод комплексометрич. определения SO_4^{2-} нельзя считать пригодным для точного контроля и его можно применять лишь в качестве ориентировочного. Т. Л.

78494. Быстрый метод определения серы в серном колчедане и его огарках. Хереску (Metoda rapidă pentru

XUM

determinarea sulfului din pirită şi cenuşă de pirită. Herescu F.), Rev. chim., 1956, 7, № 3, 172—173 (рум.)

Навеску тонкоизмельченного колчедана или огарка сжигают в фарфоровой лодочке в трубчатой электрич. печи с подачей воздуха. SO_2 поглощают 3—5%-ным р-ром H_2O_2 (предварительно нейтрализованном) и образовавшуюся H_2SO_4 титруют 0,15 н. р-ром NaOH в присутствии фенолового красного. При этом определяется только сульфидная S, т. е. та S, которая имеет значение для произ-ва H_2SO_4. Т-ру сожжения повышают постепенно до 920°. Б. М.

78495. Спектрохимическое определение фтора по спектральной полосе фторида бария. Фува (BaF の帯スペクトルによるフッ素の分光分析．不破敬一郎），日本化學雜誌. Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1955, **76**, № 1, 14—17 (япон.)

Полосу спектра BaF при 4650,8 и 5000,6 А можно использовать для определения F.

Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 20, 13828 K. Yamasaki

78496. Открытие фтора в минералах и рудах методом растирания. Ожигов Е. П., Ж. аналит. химии, 1956, **11**, № 3, 363—364 (рез. англ.)

Соль или минерал растирают с $KHSO_4$, после чего добавляют немного $FeCl_3$, а затем 2—3 кристаллика KSCN или NH_4SCN. В присутствии F наступает обесцвечивание роданида железа. Добавление небольших кол-в воды ускоряет обесцвечивание. Р-ция весьма чувствительна. Большие кол-ва сульфидной S в минералах также вызывают обесцвечивание. В. С.

78497. Замещение гидроксильной группы в оксиапатите на фторид как ионообменная реакция и ее применение для микроопределения фтора. Кнаппвост (Fluor-Hydroxyl-Substitution am Hydroxylapatit als Ionenaustauschreaktion und ihre Anwendung für die Mikrofluoranalyse. Knappwost A.), Angew. Chemie, 1956, **68**, № 11, 371—373 (нем.; рез. англ., франц.)

F^- реагирует с оксиапатитом (I) по обратимой ионообменной р-ции $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + F^- \rightleftarrows Ca_{10}(PO_4)_6(OH, F) + OH^-$, которую используют для определения F^-. Определенный объем исследуемого р-ра, содержащего $\leqslant 250$ γ F^-, кипятят с 200 *мг* I при pH 6,8—7,2. Через 20 мин. практически весь F^- связывается с I, который собирают на небеззольный фильтр, предварительно промытый (5 раз) ~ 1 н. H_2SO_4, затем промывают 40 *мл* ~ 1 н. H_2SO_4 и ополаскивают фильтр еще 10 *мл* к-ты. Перегонку ведут в длинногорлой колбе Кьельдаля; к 10 *мл* исследуемого р-ра добавляют 2 *мл* воды, 9 *мл* конц. H_2SO_4 (уд. в. 1,84), 100 *мг* кварцевой муки и несколько кусочков пемзы. Постоянное содержание воды в смеси поддерживают введением пара. Т. кип. 125°, скорость перегонки 30 *мл* дистиллата за ~ 15 мин. Перегонку производят 5 раз и используют весь фильтрат. Полученную H_2SiF_6 можно определить любым известным путем, напр. титрованием р-ром $Th(NO_3)_4$ по свидетелю. Кол-во найденного F пропорционально кол-ву, находящемуся в р-ре, и может быть найдено по калибровочной кривой. Средняя погрешность определения ± 0,8%. М. П.

78498. Комплексометрический способ определения фторионов. Ласловский (Komplexometriás eljárás a fluorid ion meghatározására. Laszlovszky József), Gyógyszerész, 1955, **10**, № 5, 84—86 (венг.)

Для определения малых кол-в F^- предложен косвенный комплексометрич. метод, основанный на осаждении аниона металлом и определении металла, присутствующего в осадке в кол-ве, эквивалентном кол-ву аниона, комплексометрич. способом. F^- осаждают в виде PbClF 0,75%-ным р-ром $PbCl_2$, фильтруют осадок, растворяют в HNO_3 и подщелачивают. Pb^{2+} титруют р-ром комплексона III в присутствии индикатора эриохрома черного Т. F^- комплексометрич. титрованию не мешает. При 0,2—2 *мг* F^- максим. погрешность 1,5—2%. И. К.

78499. Титрование галогенидов электролитически выделенными ионами одновалентной ртути. Де-Форд, Хорн (Titrations of halides with electrolytically generated mercurous ion. DeFord Donald D., Horn Hans), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 5, 797—798 (англ.)

Не массивном Hg-аноде ионы Hg_2^{2+} выделяются с эффективностью по току 100%. Титрование галогенидов электролитически выделенными ионами Hg_2^{2+} выполняют в стаканчике на 100 *мл*, содержащем слой Hg высотой 5 *мм*. Контакт с анодом осуществляется Pt-проволочкой, впаянной в стаканчик. В качестве катода применяют Pt-спираль, помещенную в трубку диам. 10 *мм* с дном из пористого стекла. Катодное пространство заполняют 0,1 *M* р-ром H_2SO_4. В качестве индифферентного электролита (ИЭ) при титровании хлоридов и бромидов используют 0,5 *M* $HClO_4$. При титровании иодидов в качестве ИЭ служит 0,4 *M* KNO_3 в 0,1 *M* $HClO_4$. В этом последнем случае Hg-анод не может быть использован как индикаторный электрод из-за невозможности точного определения эквивалентной точки (ЭТ). Поэтому при титровании йодидов используют электрод из Ag-фольги. При титрованиях хлоридов или бромидов Hg-анод служит также индикаторным электродом. Во всех титрованиях в качестве электрода сравнения применяют насыщ. к. э. Средняя ошибка титрования 0,2—2,0 *мэкв* хлоридов положительна и не превышает нескольких сотых процента. Бромиды определяют с большей точностью. Ошибка при титровании йодидов из-за малой скорости установления потенциала достигает от +0,1 до +0,3%. Благодаря меньшей растворимости галогенидов Hg_2^{2+} в сравнении с соответствующими солями Ag^+, при титровании ионами Hg^{2+} ЭТ определяют с большей точностью, чем при титровании ионами Ag_2^+. Н. П.

78500. Меркуриметрический метод определения связанного хлора в бетоне. Кульберг Л. М., Борзова Л. Д., Завод. лаборатория, 1956, **22**, № 4, 419

Пробу бетона измельчают до прохождения через сито с 500 *отв/см²*, квартованием отбирают среднюю пробу 10—20 *г*. К последней добавляют 25 *мл* 10%-ного NH_4OH, 10 мин. взбалтывают, нейтрализуют HNO_3 по лакмусу, разбавляют до 250 *мл* и фильтруют. К 20 *мл* фильтрата добавляют 1 *мл* 6 н. HNO_3, 0,15 *мл* насыщ. р-ра β-нитрозо-α-нафтола и титруют 0,05 н. $Hg(NO_3)_2$ до появления красной мути. Содержание Cl^- (в *г*) вычисляют по ф-ле $x = N \cdot a \cdot 35{,}46 \cdot 250/1000B$, где *N* — нормальность р-ра $Hg(NO_3)_2$, *a* — кол-во р-ра $Hg(NO_3)_2$, израсходованное на титрование (в *мл*), *B* — кол-во фильтрата, взятое для титрования (в *мл*). Т. Л.

78501. Меркуриметрический метод определения йодидов. Заманов Р. Х., Ж. аналит. химии, 1956, **11**, № 3, 329—331 (рез. англ.)

К 1,0 *мл* анализируемого р-ра, содержащего 0,13—0,15 *г* иона J^- на 100 *мл*, прибавляют 5,0 *мл* 96%-ного этилового спирта, 2 капли 1%-ного р-ра дифенилкарбазона, 1—2 капли 1 н. HNO_3 и титруют 0,01 н. р-ром $Hg(NO_3)_2$ до появления слабой фиолетово-розовой окраски. Метод дает точные результаты. В. С.

78502. Межлабораторные испытания методов определения кварца в пыли, размеры частиц которой достаточно малы для попадания в дыхательные пути. Нейгелшмидт (Interlaboratory trials on the determination of quartz in dusts of respirable size. Nagelschmidt G.), Analyst, 1956, **81**, № 961, 210—219 (англ.)

Установлено, что хим. метод определения кварца (К) в пыли, так же как и рентгенографич. метод, дает наиболее точные результаты. Для определения К хим. способом нагревают до кипения 0,15 *г* высушенного ⩾ 1 часа при 105° образца с 9 *мл* 0,25 н. HCl в закрытой часовым стеклом Pt-чашке для удаления CO_2. Охлажд. жидкость деканти-

XИМ

руют в пробирку и центрифугируют 15 мин. со скоростью 3000 об/мин (радиус 14,5 *см*). После декантирования жидкости остаток из пробирки смывают в чашку миним. кол-вом воды, выпаривают на водяной бане и к сухому остатку добавляют 6 *мл* 9 н. H_2SO_4. Смесь нагревают 40 мин. при 200°, затем охлаждают, добавляют 30 *мл* воды, перемешивают и центрифугируют, как указано выше, наполняя пробирку 2—3 раза. Остаток вновь смывают в чашку, выпаривают и повторяют обработку H_2SO_4. После центрифугирования жидкость декантируют, а остаток переводят в чашку, добавляют 1 каплю р-ра метилового красного и по каплям р-р Лунге (37 *г* Na_2CO_3 и 10 *г* NaOH в 1 *л* р-ра) (**I**) до изменения окраски индикатора, затем добавляют еще 9 *мл* р-ра **I** и нагревают до кипения жидкости. Охлажд. жидкость центрифугируют, декантируют, остаток переводят в чашку, выпаривают, охлаждают, добавляют 15 *мл* конц. HCl, кипятят 5 мин., охлаждают, разбавляют 15 *мл* воды и после центрифугирования декантируют жидкость. Остаток переводят в чашку и после выпаривания нейтрализуют р-ром **I**, добавляют 4,5 *мл* р-ра **I** и нагревают до кипения. Охлажд. р-р центрифугируют, остаток переводят в чашку и после выпаривания добавляют 6 *мл* конц. HCl. После 5-минутного кипячения и охлаждения добавляют 6 *мл* воды и фильтруют через фильтр ватман № 540. Осадок после 2-кратной промывки в чашке 5 н. HCl переводят на фильтр струей воды, сушат в Pt-тигле при 105°, прокаливают в муфельной печи до постоянного веса. Прокаленный остаток (А) обрабатывают 6 каплями 10%-ной H_2SO_4 и 5 *мл* 40%-ной HF, нагревают на кипящей водяной бане до удаления летучих в-в, затем на плитке до удаления H_2SO_4 и вновь прокаливают до постоянного веса. Процент $SiO_2 = (A - 2B) \cdot 100/n$, где n — навеска, B — кол-во неразложившихся силикатов. Б. Т.

78503. Об определении обмениваемых катионов в почвах, в частности в почвах Сардинии. Часть 2. Общая обменная емкость и степень насыщенности основаниями. Джованнини (Sulla determinazione dei cationi scambiabili nei terreni con particolarer iguardo ai terreni della Sardegna. Nota 2. Capacità totale di scambiol grado di saturazione basica. Giovannini Erminio), Studi sassaresi, 1953, Ser. 3, 1, 123—131 (итал.)

Определена общая обменная емкость и степень насыщенности основаниями для 22 образцов неизвестковых почв, освобожденных от растворимых солей, с pH в интервале 6,0—7,0; пробы почв были взяты в восточных районах Сардинии. На основании полученных результатов и данных механич. анализа почвы подразделены на 3 группы: 1) песчаные с общей обменной емкостью 1,5—4 *мэкв* на 100 *г* почвы, 2) песчано-илистые и песчано-глинистые с общей обменной емкостью 4 — 12 *мэкв* на 100 *г* почвы и 3) вязкие, глинистые и илистые почвы с общей обменной емкостью 12—28 *мэкв* на 100 *г* почвы. Степень насыщенности основаниями ($S \cdot 1000/T$) (по Hissink) для указанных типов почв колеблется в интервале 60—87. Часть 1 см. РЖХим, 1956, 75257. Т. Л.

78504. Дублетная адсорбция красителей как основа спектрофотометрического метода исследования глин. Веденеева Н. Е., Вопр. минералогии осадоч. образований. Кн. 3—4. Львов, Львовск. ун-т, 1956, 641—646

Глинистые минералы адсорбируют на поверхности окрашенные органич. катионы. Изменение прочности ионной связи сопровождается смещением полосы поглощения красителя. Если адсорбированный катион удерживается только ионной связью, то смещение полосы поглощения невелико. Если же наряду с ионной связью имеется еще другая связь, не имеющая типичного ионного характера, то сдвиг полосы поглощения может быть значительным. Вторая связь с поверхностью осуществляется при помощи другого активного атома катиона. Дублетная адсорбция метиленового голубого позволяет на основе спектрофотометрии разбить глинистые минералы на три основных типа. Тип К. Устойчивая дублетная адсорбция, слабая ионная связь (мало измененные каолиниты и гидрослюды). Тип М. Неустойчивая дублетная связь, прочная ионная связь (монтмориллониты). Тип Б. Отсутствие дублетной связи, прочная ионная связь (типичные бейделлиты). Между этими типами имеются переходные. Т. М.

78505. Карбонатный метод определения кислотности алюмосиликатов. Миссеров К. Г., Ж. прикл. химии, 1956, 29, № 6, 851—855

Карбонатный метод позволяет определять истинную величину гидролитич. кислотности природных и синтетич. алюмосиликатов. Содержание обменных ионов Na^+ в алюмосиликатах может быть определено с большой точностью методом обработки образцов титрованным р-ром к-ты. Активированный бентонит способен к молекулярному поглощению $BaCl_2$. Следовательно, существуют глины, к которым метод определения обменной способности (Бобко Е. В., Аскинази Д. Л., Тр. науч. ин-та по удобрениям, 1925, 25) не применим. Если алюмосиликат обрабатывается р-ром NaCl в присутствии $BaCO_3$, то кол-во появляющегося в фильтрате Ba^{2+} значительно превышает и растворимость $BaCO_3$ в данном р-ре и содержание ионов Ba^{2+} в образце, вместе взятые. Указанное явление было объяснено тем, что в присутствии алюмосиликатов повышается роль CO_2 в образовании $Ba(HCO_3)_2$. В. С.

78506. Фазовый анализ железных руд. I. Морачевский Ю. В., Пинчук Н. Х., Вестн. Ленингр. ун-та, 1956, № 10, 60—67

Найдены удовлетворительные условия отделения магнетита от гематита путем использования различной скорости растворения их в H_3PO_4. В р-ре H_3PO_4 и 1%-ной HCl (1 : 1) при перемешивании на кипящей водяной бане магнетит полностью растворяется, а гематит почти не растворяется; в присутствии магнетита растворение гематита в тех же условиях сильно увеличивается. Причиной, ускоряющей растворение гематита в присутствии магнетита, является наличие в р-ре Fe (2+); при прибавлении окислителя к р-ру H_3PO_4 растворение гематита сильно замедляется. Найдены оптимальные условия селективного разделения магнетита и гематита: 1,5-часовая обработка смеси минералов при 40° р-ром H_3PO_4 (уд. в. 1,70) и 1%-ной HCl, взятых в равных объемах, с добавлением $KMnO_4$ до слаборозового цвета. В этих условиях при полном растворении магнетита происходит миним. растворение гематитов (в среднем ~ 1% железа от всего кол-ва в навеске переходит в р-р). В. С.

78507. Химический анализ сухого свинцового сурика.— (Chemical analysis of dry red lead.—), Offic. Digest, 1956, 28, № 374, 173—177 (англ.)

Влажность определяют сушкой пробы 2 часа при 105°, органич. окрашенные в-ва — последовательным кипячением одного образца с 95%-ным спиртом, с водой и с разб. NH_4OH (1 : 4); другого — с $CHCl_3$. Общее кол-во Pb и нерастворимые в-ва определяют обработкой образца HNO_3 (1 : 1) и H_2O_2 до растворения всего PbO_2 при нагревании. К р-ру или фильтрату от нерастворимых в-в добавляют H_2SO_4 (уд. в. 1,84) и выпаривают до паров SO_3. Охлаждают, добавляют воду и 95%-ный спирт, фильтруют, сушат при 105—110° и взвешивают $PbSO_4$. В присутствии Ca или Mg пробу кипятят с р-ром HNO_3 и H_2O_2 до полного превращения Pb в нитрат и определяют Pb в форме $PbCrO_4$. Если сурик содержит растворимые соединения Ba, Ca или Mg, то после их определения осадок PbS растворяют в горячей разб. HNO_3 и определяют Pb в форме $PbSO_4$. Фильтрат кипятят до удаления H_2S, добавляют бромную воду для окисления Fe, кипятят до удаления Br_2 и осаждают Ba^{2+} разб. H_2SO_4 (1 : 3). К фильтрату добавляют NH_4OH и отфильтровывают осадок $Fe(OH)_3 + Al(OH)_3$. Mn можно осадить Br_2 и NH_4OH при нагревании и после прокаливания определить в форме Mn_3O_4. Объединенные фильтраты подкисляют CH_3COOH, нагревают до кипения, насыщают NH_4Cl и пропускают

ХИМ

H_2S; осадок ZnS растворяют в разб. HCl и определяют Zn титрованием р-ром $K_4Fe(CN)_6$ или в форме $Zn_2P_2O_7$. Для определения PbO_2 и Pb_3O_4 к образцу добавляют р-р $CH_3COONa + KJ$ в CH_3COOH при 18—20° (если проба была экстрагирована из красочной пасты, то вместо воды применяют смесь $CHCl_3$-лед. CH_3COOH (7 : 3)); добавляют р-р CH_3COONa и титруют 0,1 н. $Na_2S_2O_3$ при добавлении р-ра крахмала и 0,1 н. J_2. Рассчитывают по ф-ле: $PbO_2 = S \times 0{,}942$ и $Pb_3O_4 = PbO_2 \times 2{,}86616 = S \times 2{,}7$, где S — йодное число р-ра $Na_2S_2O_3$. Водорастворимые в-ва определяют кипячением с водой, выпариванием и сушкой при 105—110°. Для определения общего кол-ва SiO_2 пробу обрабатывают HCl и HNO_3 (1 : 1), фильтруют, промывают горячим кислым р-ром CH_3COONH_4, разб. HCl, горячей водой и прокаливают SiO_2. CO_2 определяют с помощью разб. HCl и $SnCl_2$. Растворимые сульфаты переводят в $BaSO_4$. Fe_2O_3 определяют колориметрически. Б. Ш.

78508. Экспресс-анализ бессемеровской стали методом измерения термоэлектродвижущей силы. Юферов В. М., Кузнецов М. П., Никитская А. В., Новачок А. И., Шаргородский И. И., Завод. лаборатория, 1955, 22, № 4, 397—401

Для экспресс-анализа стали на С методом термо- э. д. с. описанная ранее установка (Корж П. Д., Завод. лаборатория, 1945, **11**, 4) несколько видоизменена. В качестве горячего электрода применен массивный Cu-стержень; весь стержень, кроме конусной части, помещают в зону нагрева электропечи. Для измерения т-ры применен контактный термометр и электромагнитное реле. Вместо игольчатого холодного электрода применен плоский Fe-электрод в виде коробки, заполненной водой. Термоток измеряют нуль-гальванометром типа ГМП с микроскопом от прибора Бринеля. Разность т-ры между электродами составляет 100°. Для анализа употребляют закаленные скрапины, отбираемые при повалке конвертора. Зависимость между содержанием С в закаленной и незакаленной стали и термотоком выражается прямыми с различным углом наклона. Для введения поправки на Si из пробы одновременно отливают 2 скрапины; первую, толщиной 1,5—2,5 *мм*, после отливки закаливают в проточной воде и употребляют для определения С; вторую, толщиной 0,5—1 *мм*, охлаждают на воздухе и используют для определения Si. Составлена таблица поправок: положительных при $<$0,05% Si и отрицательных при $>$ 0,05% Si. Показания прибора зависят от т-ры отпуска, т. е. от изменения микроструктуры образцов, что обусловливает необходимость правильного отбора скрапин для анализа и правильной их термообработки. Т. Л.

78509 Д. Определение алюминия, железа и титана при совместном их присутствии. Рамонайте С. Автореф. дисс. канд. хим. н., Ин-т химии и хим. технол. АН ЛитССР, Вильнюс, 1956

См. также: Технич. анализы 78931, 78950; 22864Бх. Др. вопр. 77926, 79788; 22796Бх, 22835Бх, 22845Бх, 22846Бх, 22857Бх, 22865Бх

АНАЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

78510. Усовершенствования в методе анализа при помощи меченого углерода и при химическом анализе органических соединений путем сухого сожжения. Кристман, Дей, Ханселл, Андерсон (Improvements in isotopic carbon assay and chemical analysis of organic compounds by dry combustion. Christman David R., Day Nancy E., Hansell Patricia R., Anderson R. Christian), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 12, 1935—1939 (англ.)

Прибор и метод сожжения органич. соединений (Anderson R. C., Delabarre Yvette, Bothner-By A. A., Analyt. Chem., 1952, **24**, 1298) усовершенствованы путем изменения трубки для сожжения и ее насадки по описанному ранее способу (РЖХим, 1953, 3528; Mikrochemie ver. Mikrochim. Acta, 1950, **35**, 217). Для удаления окислов азота пользуются ловушкой MnO_2, помещенной между ловушками для H_2O и CO_2. Ловушка с MnO_2 имеет длину 15 *см*, внешний диам. 22 *мм*, внешний диаметр внутренней трубки ~ 12 *мм*. Во внутреннюю трубку помещают ~ 2,5 *г* MnO_2 (10—20 меш), прокладку из стеклянной ваты и слой ангидрона (5—6 *см*). Для улавливания CO_2 и H_2O применяют V-образные ловушки (Buchanan D. L., Nakao A., J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 2389). Для измерения давления пользуются манометрами с двумя жидкостями (Hg и дибутокситетраэтиленгликоль). Для устранения погрешностей счета C^{14} O_2 пропускают через трубку с $SnCl_2$, через V-образную ловушку с твердой CO_2 и собирают в ловушке с жидким азотом. В качестве газа-наполнителя употребляют Р-10 (90% Ar, 10% CH_4). Необходимо предусмотреть эффективное смешение $C^{14}O_2$ и газа-наполнителя: заполнение трубки отключают от линии вакуума, нижний конец их охлаждают 1 мин. в жидком азоте, переворачивают и выдерживают в зажиме предпочтительно ~ 18 час. При описанном способе смешения скорость счета не меняется во времени. Т. Л.

78511. Скоростные методы микроэлементарного анализа. Сообщение IX. Одновременное определение углерода, водорода и кремния в кремнийорганических соединениях. Климова В. А., Коршун М. О., Березницкая Е. Г., Ж. аналит. химии, 1956, **11**, № 2, 223—232 (рез. англ.)

Навеску твердых соединений или нелетучих жидкостей 3—12 *мг* вносят на дно кварцевого стаканчика длиной 60—80 *мм* и диам. 7—8 *мм*. Летучие жидкости помещают в капилляры. Добавляют 100—200 *мг* катализатора на 3/4 длины стаканчика и снова взвешивают. Для приготовления катализатора 1—2 *г* $(NH_4)_2CrO_4$ или $(NH_4)_2Cr_2O_7$ слабо нагревают в тигле емк. 50 *мл*. Полученный порошок Cr_2O_3 смешивают с волокнистым асбестом, предварительно прокаленным при 1200° в течение 4—6 час., просеивают через сито в диам. отверстий 23 *мм* и прокаливают в токе O_2 в трубке для сожжения при 900—950°. К концу трубки присоединяют наполненный ангидроном аппарат Прегля, который взвешивают каждый час до достижения постоянного веса (3—4 часа). Если навеска взята в капилляр, то его вдвигают в стаканчик с катализатором и ломают в нем. Стаканчик помещают в трубку для сожжения, к которой присоединены аппараты для поглощения H_2O, CO_2 и окислов азота. Сожжение ведут в трубке без наполнения при скорости тока O_2 35—50 *мл/мин*, т-ре 900—950° шумящим пламенем горелки, которую постепенно подвигают от открытого конца стаканчика к закрытому против тока кислорода. Погрешность определенияя ± 0,3% для С и Н и ± 0,4% для Si. Сообщение VIII см. РЖХим, 1955, 34759. Э. Н.

78512. Полумикроопределение фтора, хлора и азота в органических соединениях. II. Применение катионообменивающих смол. Банкс, Катбертсон, Масгрейв (The semi-micro determination of fluorine, chlorine, and nitrogen in organic compounds, II. The use of cation exchange resins. Banks R. E., Cuthbertson F., Musgrave W. K. R.), Analyt. chim. acta, 1955, **13**, № 5, 442—448 (англ.; рез. франц., нем.)

Навеску органич. в-ва (~ 10 *мг* определяемых элементов) сплавляют 1—1,5 часа с избытком металлич. Na при 600—700° в Ni-бомбе. Избыток Na разлагают водой в токе N_2 в спец. приборчике и в нем же переводят элементы в водн. р-р нагреванием при 50°. Твердые в-ва отфильтровывают через стеклянный фильтр № 1 или № 2. В присутствии только Cl или только F 10 *мл* полученного р-ра вводят в стеклянную (или полиэтиленовую) колонку диам. 2×27 *см* с ~ 20 *г* катионита (амберлит IR 120) в Н-форме

ХИМ

и промывают 70 *мл* кипяченой дистилл. воды. Вытекающий р-р нагревают до кипения, охлаждают и титруют 0,02 н. NaOH по индикатору метиловый красный + бромкрезоловый зеленый или метиленовый голубой. Если Cl и Br присутствуют одновременно, то после определения общего содержания галогенов в первой аликвотной порции р-ра вторую аликвотную порцию пропускают через колонку, нейтрализуют установленным объемом 0,02 н. NaOH и выпаривают до содержания $Cl^- \sim 2$ *мг* на 10 *мл*. Этот р-р титруют 0,01 н. $AgNO_3$ в присутствии 10 капель р-ра адсорбционного индикатора, дихлор-R-флуоресцеина (0,1 *г* в 100 *мл* 70%-ного спирта). Конец титрования узнают по исчезновению зеленой флуоресценции р-ра и появлению коричневатой окраски на коллоидальном осадке AgCl. Можно также определить Cl и в первой аликвотной порции р-ра (после нейтрализации ее по смешанному индикатору)— по методу Бельчера (РЖХим, 1955, 31946) титрованием нейтр. насыщ. р-ром HgCNO с индикатором метиловый красный + метиленовый голубой. Если одновременно с Cl и F присутствует N, то последний (в отсутствие O) определяют в первой аликвотной порции (25 *мл*) р-ра после сплавления в форме CN^- по методу Дениже (обработка 7 *мл* 6 н. NH_4OH двумя каплями 0,1 н. KJ и титрование 0,01 н. $AgNO_3$ до неисчезающей мути). Cl и F определяют в другой аликвотной порции (10 *мл*) р-ра после сплавления (обработка 3 *мл* 0,1 *M* CH_2O, выдержка 30 мин. при 18—20° для разрушения CN^-, пропускание через ионит и далее, как описано выше). При этом необходимо вводить поправку на контрольный опыт с р-ром CH_2O, так как последний содержит заметные кол-ва HCOOH. Сообщение I см. РЖХим, 1955, 37586.

А. Г.

78513. Сульфирование и сульфокислоты ацидофобных соединений. XXV. Применение диоксан-сульфотриоксида для определения моно- и полиоксисоединений. Терентьев А. П., Куплетская Н. Б., Ж. общ. химии, 1956, 26, № 2, 451—454

Р-ция сульфатирования полиоксисоединений предложена для определения OH-групп. Реактивом служит 1,5—2,0 н. р-р SO_3 в диоксане (диоксан-сульфотриоксид (I); избыток I гидролизуют водой и оттитровывают Na_2CO_3 с индикаторами конго красным, бромфеноловым синим или метиловым оранжевым. Параллельно ведут контрольный опыт. Определение продолжается ~ 10 мин. Средняя погрешность ± 2—3%. Метод применим для определения активного H в одно- и многоатомных спиртах, сахарах и кетоксимах; фенолы и альдоксимы не определяются. Нитрильная, сложноэфирная, амидная и нитрогруппы титра I сульфотриоксида в условиях опыта не меняют. Приведен метод приготовления р-ра I. Сообщение XXIV см. РЖХим, 1954, 23381.

В. К.

78514. О реакции Либермана на нитрозогруппу. Ванаг Г. Я., Лукевиц Э. Я., Ж. общ. химии, 1956, 26, № 5, 1400—1401.

Р-ция Либермана не является специфичной на нитрозогруппу; это р-ция на HNO_2, отщепляющуюся от нитрозосоединения. Положительную р-цию дают также и те нитросоединения, которые могут отщепить HNO_2 при действии H_2SO_4. Вместо фенола для р-ции на отщепляющуюся HNO_2 удобнее применять резорцин. Немного испытуемого в-ва и резорцина обливают конц. H_2SO_4. Последняя скоро окрашивается в красный цвет обыкновенно без нагревания. При разбавлении водой получается розовый р-р. От прибавления избытка щелочи р-р окрашивается в красно-фиолетовый цвет и появляется характерная красно-коричневая или красно-оранжевая флуоресценция, которая заметна еще при разбавлении 1 : 44 000.

В. С.

78515. Применение йодной кислоты для открытия и определения местоположения этиленовых связей. Чатерджи, Маджумдар (Use of periodic acid for detecting and locating ethylenic unsaturation. Chatterjee Asima, Majumdar Subhendu Ghosh), Analyt. Chem., 1956, 28, № 5, 878—879 (англ.)

HJO_4 испытана в качестве реактива для открытия и определения концевых и внеядерных двойных связей в органич. молекулах. Подобно O_3, эта надкислота окисляет ненасыщ. соединения с отщеплением группы $-C=C-$. Получаемые продукты представляют собой карбонильные производные, которые можно легко охарактеризовать и определить в форме 2,4-динитрофенилгидразонов или диметонов. Выход альдегидных или кетонных осколков соответствует рассчитанному по числу двойных связей. Для окисления коричной к-ты ! *г* к-ты растворяют в 250 *мл* воды, к которой было добавлено 6 *г* HJO_4. Реакционную смесь оставляют при 18—20° на 4 часа и затем перегоняют с паром; получают бензальдегид (выход 98%) и J_2. Бензальдегид экстрагируют из дистиллата при помощи 100 *мл* эфира, промывают р-ром Na_2SO_3 и водой до удаления J_2 и извлекают из вытяжки упариванием в атмосфере N_2. Выход 2,4-динитрофенилгидразона 1,899 *г* (98% от теории, т. пл. 234°). Для окисления хинина 1 *г* хлоргидрата хинина добавляют к 6,09 *г* HJO_4 в 250 *мл* воды. Смесь оставляют на 4 часа при 18—20° и затем перегоняют с паром; дистиллат, содержащий CH_2O, обрабатывают, как описано выше; вытяжку из дистиллата упаривают, обрабатывают спирт. р-ром димедона до выделения диметона (выход 0,76 *г*). Диметон кристаллизуется из спирта в виде бесцветных игл (т. пл. 188—189°). CH_2O, выделившийся из хинина, идентифицируют в форме его 2,4-динитрофенилгидразона (т. пл. 155°). При окислении хлоргидратов хинидина, цинхонина, цинхонидина и купреина образуется CH_2O (выход 94—95%). Из хлоргидрата гликозина в тех же условиях выделяется бензальдегид.

Б. Ш.

78516. Раздельное определение этилового и бутилового спиртов в смеси с толуолом и водой. Крешков А. П., Сявцилло С. В., Шемятенкова В. Т., Нешумова А. М., Завод. лаборатория, 1956, 22, № 6, 660—661

Метод определения C_2H_5OH и C_4H_9OH в смеси с толуолом и водой основан на определении суммарного содержания групп OH ацетилированием и определении C_2H_5OH из отдельной навески в форме этилацетата. Для определения C_2H_5OH к 8—10 *г* исследуемой смеси добавляют по 25 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и пиридина, нагревают на водяной бане 2 часа и отгоняют этилацетат (т-ра паров ≤80°) со скоростью 1 капля/сек. Дистиллат собирают в 2 последовательно соединенные колбы с водой (1/3 объема). Объединенный дистиллат нейтрализуется р-ром NaOH по метиловому красному, омыляют 100—150 *мл* 1 н. NaOH и оттитровывают избыток щелочи. Для ацетилирования (навеска 0,5—0,8 *г*) употребляют по 5 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и пиридина. Метод применен для анализа техн. продуктов.

Т. Л.

78517. Разделение 3,5-динитробензоатов алифатических спиртов методом хроматографии на бумаге. Черный (Dělení 3,5-dinitrobensoanu alifatickych alkoholů papirovou chromatografií. Černý J.), Chem. listy, 1955, 49, № 12, 1899 (чеш.)

3,5-Динитробензоаты (I) алифатич. спиртов были разделены нисходящей хроматографией на бумаге ватман № 4, импрегнированной силикагелем (бумагу дважды погружают в р-р силиката натрия уд. в. 1,14, затем в разб. HCl 1 : 3 и промывают водой 30 мин.). Для разделения I низших спиртов применяют 10%-ный р-р диэтилового эфира в петр. эфире (т. кип. 40—60°), а в случае I высших спиртов такой же 4%-ный р-р. Хроматограммы проявляют опрыскиванием 10%-ным спирт. р-ром диэтилового эфира малоновой к-ты,а затем 10%-ным р-ром NaOH и 5-минутным нагреванием при 100°. Определены R_f для I метилового (0,15), этилового (0,36), *н*-пропилового (0,45), *н*-бутилового (0,50), *н*-гексилового (0,58) и *н*-октилового (0,67) спиртов.

Jiří Yaneček

78518. Адсорбция полярных молекул линейными полиамидами. Сообщение III. Хроматографическое разделение алифатических кислот. Карелли, Ликуори, Меле, Петранджели (Assorbimento di molecole polari da parte di poliammidi lineari. Nota III. Separazione cromatografica, di acidi alifatici. Carelli Vincenzo, Liquorri Alfonso M., Mele Aldo, Petrangeli Benedetto), Ricerca scient., 1955, **25**, № 10, 2812—2816 (итал.; рез. франц., англ., нем.)

Описано разделение пропионовой (I), масляной (II) и капроновой (III) к-т методом сорбционной хроматографии на полигексаметиленадипамиде. В качестве р-рителя употребляли циклогексан (IV); опыты вели с р-ром, содержащим 1,58% I, 1,53% II и 1,48% III; в колонке находилось 6,7 *г* полиамида. Кривая, построенная на основании результатов фронтального хроматографич. анализа, дает три скачка, соответствующих трем полосам: первая состоит из чистой III, вторая из смеси III + II, третья из смеси III + II + I. При употреблении для вытеснения CH_3COOH (в форме 2%-ного р-ра в IV) и проведении опытов со смесью 78 *мг* I, 77 *мг* II и 74 *мг* III, с колонкой с 6,9 *г* полиамида достигнуто разделение смеси на отдельные компоненты. Присутствующие к-ты сорбируются полиамидом в последовательности $CH_3COOH > I > II > III$. Сродство алифатич. к-т по отношению к полигексаметиленадипамиду уменьшается с увеличением числа углеродных атомов в парафиновом остатке. Метод применим для выделения компонентов из смеси с выходом < 96%. Сообщение II см. РЖХим, 1956, 43578. Т. Л.

78519. О хроматографии анилидов жирных кислот. Йонге (De chromatografie van vetzuuraniliden en samenhangende problemen. Jonge A. P. de), Chem. weekbl., 1956, **52**, № 3, 37—43 (голл.; рез. англ.)

Хроматографическое разделение анилидов жирных к-т (АЖК) $C_1 - C_{10}$ осуществлено на бумаге Шлейхер и Шюлль № 2040 в восходящем потоке; проявление вели ранее описанным методом (РЖХим, 1956, 26041); циклогексан употребляли в качестве неподвижной фазы в системах: М с 80% CH_3OH, Е с 50% C_2H_5OH и Р с 20% C_3H_7OH. Значения R_f при применении системы М для АЖК $C_2 - C_{10}$ соответственно равны: 0,04; 0,11; 0,19; 0,31; 0,51; 0,65; 0,81; 0,85; 0,95; при системе Е для АЖК $C_2 - C_8$: 0,07; 0,23; 0,49; 0,81; 0,88; — ; 0,98; при системе Р для АЖК $C_1 - C_6$; 0,33; 0,29; 0,58; 0,87; 0,94; 1,0. Для колич. определения АЖК применен метод УФ-спектрофотометрии (Tennent D. M. и др., Analyt. Chem., 1951, **23**, 1748). Установлена прямолинейная зависимость между мол. коэфф. экстинкции АЖК $C_4 - C_{18}$ в среде CH_3OH-H_2O и содержанием CH_3OH в смеси (в об. %). Кривая зависимости между молярным коэфф. экстинкции (в среде C_2H_5OH) и мол. весом АЖК вогнута по отношению к оси абсцисс (мол. вес) на участке $C_1 - C_6$ и параллельна ей на участке $C_6 - C_{18}$; кривая зависимости между уд. коэфф. экстинкции и мол. весом выпукла по отношению к оси абсцисс по всей своей длине. Т. Л.

78520. Изучение органических кислот, содержащихся в рисовой водке. IV. Определение пировиноградной и кетоглутаровых кислот хроматографией на бумаге и открытие неизвестных кетокислот. V. Превращение кетокислот в процессе брожения сусла и изомеры пировиноградной кислоты. Кавабата, Кавано (酒清中の有機酸の研究. 第 4 報. 清酒中のKetoacids の定量及び未知Ketoacids の検出. 第5報. 酒母及び清酒醪中のKetoacidsの 消長並びにPyruvie acidの異性體に就いて. 川端修一, 川野義男), 醱酵工學雜誌, Хакко когаку дзасси, J. Ferment. Technol., 1954, **32**, № 10, 410—416, 40 (япон.; рез. англ.)

IV. Определение кетокислот в рисовой водке (сакэ) производили по видоизмененному методу Зелигсона (Seligson David, Shapiro Bernard, Analyt. Chem., 1952, **24**, 754—555), применяя смесь $CHCl_3$-этилацетат (30%) как экстрагент и 10%-ный р-р Na_2SO_4 для высаливания. Этим методом из сакэ было выделено > 95% кетокислот. В высококачеств. сакэ содержалось больше кетокислот; термич. обработка не отражалась на его составе. Кол-во α-кетоглутаровой к-ты (I) было в 10 раз меньше, чем пировиноградной (II). Открыта неизвестная кетокислота (2,4-динитрофенилгидразон) с R_f 0,92, метод восходящей хроматографии, р-ритель C_4H_9OH, насыщ. $NaHCO_3$. Указанный гидразон был получен быстрым окислением II NaOH и $AgNO_3$.

V. Во время брожения сакэ содержание II через 8—9 суток после добавления дрожжей быстро повышается и снижается через 4—5 суток; максим. содержание II 0,1%. Со снижением окислительно-восстановительного потенциала содержание молочной к-ты (III) увеличивается, что свидетельствует о превращении II в III. Параллельно потенциалу уменьшается содержание свободной H_3PO_4. Содержание I увеличивается параллельно II, но достигает максимума позднее. Получен и подвергнут хроматографированию 2,4-динитрофенилгидразон II. Получены два пятна: А с большим и В с меньшим значениями R_f. После вымывания участка пятна В, полученный р-р в $CHCl_3$ подвергали 6 час. действию УФ-лучей; при последующей хроматографии обнаружены пятна А и В; кол-во А больше. Обычная II содержит больше В, чем А. Установлено, что гидразон II к-ты имеет как *цис*-, так и *транс*-форму и что II присутствует в сусле как в кето-, так и в энольной форме. Предшествующая обработка II влияет на соотношение между обеими формами. Сообщение III, РЖХим, 1956, 29410.

Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 3, 2023. Shozaburo Kitaoka

78521. Определение содержания ди- и трихлоруксусной кислот в монохлоруксусной кислоте. Беллен, Юровская-Вернерова (Oznaczanie zawartości kwasów dwu-itrójchlorooctowego w kwasie jednochlorooctowym. Bellen N., Jurowska-Wernerowa M.), Przem. chem., 1955, **11**, № 9, 526—527 (польск.)

78522. Потенциометрические исследования барбитуратов. 1. К аналитической характеристике серебряных солей диэтилбарбитуровой кислоты (веронала). Перельман Я. М., Ж. аналит. химии, 1956, **11**, № 2, 241—247 (рез. англ.)

25 *мл* р-ра веронала (I), содержащего 0,02—0,06 *M* I, титруют 0,1 н. $AgNO_3$ в присутствии 1 *г* безводн. Na_2CO_3. Для измерения э. д. с. применяют потенциометр «эталон»; нуль-инструментом служит зеркальный гальванометр. Электроды — гладкая Ag-проволока. Цепь: $\overset{+}{Ag}$ — насыщ. к. э. или $\overset{+}{Ag}/\overset{-}{Ag}$ при промежуточном р-ре KNO_3. Конечную точку оценивают по отчетливому максимуму. Погрешность ± 1,2%. Состав получаемой соли I Ag_2, константа неустойчивости комплекса $4{,}7 \cdot 10^{-8}$ при 20°. Описанным методом можно определить I и Br^- при их совместном присутствии: сначала обнаруживается скачок, соответствующий концу титрования Br^-, а затем I. Погрешность определения Br^- ± 1%, I ± 2%. В присутствии Cl^- оттитровывается сумма ингредиентов. При титровании I в присутствии Na_2CO_3 образующаяся муть обусловлена выпадением в осадок I Ag_2; только по окончании этой р-ции появляется второй скачок потенциала, после которого титруется карбонат. Произведение растворимости для соли I Ag_2 составляет $6{,}2 \cdot 10^{-12}$. М. П.

78523. Качественное и полуколичественное определение хлоргидратов аминов на бумажных хроматограммах. Ногар (Qualitative and semiquantitative tests for amine hydrochlorides on paper chromatograms. Nogare Stephen Dal), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 5, 903 (англ.)

Испытаны два способа, основанные на взаимодействии

Cl^- с Ag^+, для открытия и полуколич. определения хлоргидратов аминов на бумажных хроматограммах. Качеств. пробой можно открывать < 3 γ Cl^-. Полуколич. определение, основанное на титровании Cl^-, дает результаты, составляющие 88% от теории. Необходимо, чтобы амины присутствовали в форме хлоргидратов; структура амина, по-видимому, не влияет на результаты определения. Для открытия амина проявленную хроматограмму подсушивают (на воздухе или при слабом нагревании) и опрыскивают 1%-ным аммиачным р-ром $AgNO_3$; влажную хроматограмму сначала погружают в 10%-ную CH_3COOH, а затем в воду. При выдержке в УФ-свете в пятнах хлоргидратов аминов наблюдаются отложения черного металлич. Ag. Для полуколич. определения участки пятен хлоргидратов аминов вырезают из хроматограммы, применяя контрольную пробу на образование Ag-пятна на 2-й хроматограмме (можно руководствоваться значениями R_f, но они не дают указаний на площадь или форму пятна). Вырезанный участок обрабатывают 5 *мл* 0,1 *М* KNO_3 при перемешивании слабой струей N_2. Для титрования Cl^- пользуются $\sim 5 \cdot 10^{-4}$ н. $AgNO_3$. Для потенциометрич. титрования применяют Ag — AgCl-электрод в качестве индикаторного и насыщ. к. э. в качестве электрода сравнения; контрольный опыт с бумагой проводят аналогичным образом. Б. Ш.

78524. **Алкалиметрическое определение солей органических оснований в виде тетрафенилбор-производных. I. Соли четвертичного аммония с длинной цепью. Готье, Рено, Пельрен** (Dosage alcalimétrique des sels de bases organiques après précipitation sous forme de tétraphénylborures. I. Sels d'ammoniums quaternaires à longue chaîne. Gautier J.-A., Renault J., Pellerin F.), Ann. pharmac. franç., 1955, **13**, № 12, 725—730 (франц.)

Метод основан на осаждении катионов солей четвертичных аммониевых оснований р-ром тетрафенилборнатрия (**I**), на растворении образуюшейся соли сильного основания и слабой к-ты в диоксане (**II**) и титровании полученного р-ра хлорной к-той. Для получения хорошо фильтрующихся осадков к анализируемому р-ру добавляют несколько капель 10%-ного $AlCl_3$, доводят pH смеси до 4—5 и приливают по каплям полуторакратный избыток 1%-ного р-ра **I**. Смесь выдерживают 30 мин. при 60°, отстаивают, охлаждают, отсасывают маточный р-р и промывают осадок 5—6 раз 1%-ной CH_3COOH. Осадок высушивают, растворяют в ацетоне, р-р упаривают под вакуумом, высушивают остаток в термостате при 60°, а затем растворяют его при нагревании в 10 *мл* безводн. **II**. Р-р титруют по метиловому фиолетовому 0,05 н. р-ром $HClO_4$. С 10 *мл* **II** с добавкой индикатора делают контрольный опыт. Метод применен для определения солей триметилалкоиламмония, диметилбензилалкоиламмония, алкоилпиридиния и алкоилизохинолиния. Даже в случае анализа разб. р-ров солей ошибка не превышает 3%. Н. П.

78525. **Цериметрия. IV. Окисление углеводов. Шарма** (Cerate oxidimetry. IV. Oxidation of carbohydrates. Sharma N. N.), Analyt. chim. acca, 1956, **14**, № 5, 423—426 (англ.; рез. нем., франц.)

Для определения сахаров рекомендуется окисление $Ce(SO_4)_2$, ведущее к образованию HCOOH. В случае кетосахаров кетогруппа окислится до CO_2. Р-р сахара обрабатывают 15 мин. избытком (до 100%) $Ce(SO_4)_2$, который затем определяют. Приведены результаты определений глюкозы, фруктозы, сахарозы, лактозы и ксилозы. Сообщение III см. 1956, 51209. В. П.

78526. **Скоростной анализ раствора Швейцера титрованием комплексоном III. Полчин** ((Rýchly rozbor kuoxamu (Schweizerovho roztoku) titráciou komplexónom III. Polčin Ján), Papír a celulosa, 1956, **11**, № 5, 103—104 (словац.; рез. русс., нем., англ.)

Описаны весовой, йодометрич., электролитич. и комлексометрич. методы колич. определения Cu в р-ре Швейцера. Наиболее быстрым и точным является комплексометрич. способ (продолжительность определения 5—10 мин. при других методах 1—2 часа). Для анализа 5 *мл* пробы титруют при помощи 0,1 или 0,05 *М* комплексона III в присутствии мурексида (0,25—0,40 *г* смеси с NaCl 1 : 100) до фиолетового окрашивания. Погрешность определения $\pm$ 0,065 *г* Cu/*л*. Н. Т.

78527. **Метод хроматографического разделения углеводородов бензольного ряда. Клайс** (Méthode de séparation chromatographique des carbures benzéniques. Claeys C.), Arch. malad. profess., 1956, **17**, № 3, 260—262 (франц.)

Хроматографическое разделение углеводородов бензольного ряда производят на колонке из пемзы, пропитанной парафиновым маслом, длиной 3,65 *м*. Колонка окружена рубашкой, в которой циркулируют пары воды, нагревающие внутреннюю часть до 100°; внутри колонки проходит газ N_2, предварительно прошедший через сосуд с р-ром анализируемой газообразной смеси в парафиновом масле. Из колонки газ попадает непосредственно в кювету ИК-фотометра, установленного на длину волны 3,45 μ, соответствующую колебаниям связи C — H. Самописец регистрирует кривую, непосредственно характеризующую зоны различных углеводородов. Осуществлено разделение бензола и толуола и трех ксилолов. М. П.

78528. **Определение пикриновой кислоты методом кулометрии при контролируемом потенциале. Мейтс, Мейтс** (Assay of picric acid by coulometry at controlled potential. Meites Louis, Meites Thelma), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 1, 103—106 (англ.)

Определение числа эквивалентов электровосстанавливающихся в-в в 1 *г* анализируемой пикриновой к-ты (**I**) основано на измерении расхода тока на восстановление солянокислых р-ров **I**. Число эквивалентов замещающихся ионов H^+ определяют обычным алкалиметрич. титрованием. Восстановление **I** выполняют с применением рабочего ртутного электрода (25 *мл* Hg), который поляризуют потенциалом (*E*)— 0,40 *в* по отношению к насыщ. каломельному электроду. В качестве вспомогательного электрода используют спираль из Pt-проволоки. Для получения точных результатов очень важно полное удаление растворенного O_2, который окисляет промежуточные продукты восстановления **I**. Если конц-ия **I** не превышает 0,2 *ммоль/л* в 0,1 *М* HCl, 1 *ммоль/л* в 1 *М* HCl или 1,5 *ммоль/л* в 3 *М* HCl, то **I** восстанавливается до 2,4,6-триаминофенола с потреблением 18 фарадеев на 1 моль **I**. Это же кол-во **I** содержит 1 экв. замещающегося H^+. Следовательно, для чистой **I**, содержащей в качестве примесей только воду, отношение числа окислительно-восстановительных эквивалентов в **I** к числу эквивалентов замещающегося H равно 18. Для динитрофенола (**II**) это отношение равно 12, что можно использовать для определения примесей **II** в **I**. Для получения точных результатов *E* рабочего электрода должен быть в интервале от — 0,20 до — 0,60 *в*, а конц-ия HCl должна укладываться в пределах 0,3—3 *М*. При более отрицательных *E* и при бóльших конц-иях HCl получаются значительные положительные ошибки. Если конц-ия **I** в солянокислых р-рах превышает вышеуказанные величины, то расход тока на восстановление 1 моля **I** может быть меньше 18 или даже 17 фарадеев. Н. П.

78529. **Хроматография 2,4-динитрофенилгидразонов альфа-кетокислот и продуктов их гидрирования. Мейстер, Абендшейн** (Chromatography of alpha-keto acid 2,4-dinitrophenylhydrasones and their hydrogenation products. Meister Alton, Abendschein Patricia A.), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 2, 171—173 (англ.)

Получены и изучены 2,4-динитрофенилгидразоны (**I**) 35 α-кетокислот (**II**) (в том числе аналоги **II** большинства

XUM

существующих в природе аминокислот). **I**, выделенные вымыванием из хроматограмм на бумаге (40—200 γ), гидрировали 16 час. при 24° под давл. 2,8 *кг/см*² на катализаторе окись Pt. Гидрирование **I**, за исключением цистеина, дает соответствующие аминокислоты, причем иногда один **I** дает несколько к-т. При исследовании пользовались восходящей хроматографией на бумаге ватман № 4. Р-рителями служили 77%-ный C_2H_5OH, сжиженный фенол, насыщ. 10%-ным водн. р-ром Na_2CO_3; C_3H_7OH-28%-ный NH_4OH-H_2O (60 : 30 : 10); C_4H_9OH-H_2O-C_2H_5OH (50 : 40 : 10) и CH_3OH-C_6H_6-C_4H_9OH-H_2O (40 : 20 : 20). **I** наносили на бумагу в кол-ве 0,1—5 γ. В УФ-свете можно было обнаружить 0,01—0,1 γ **I**. Судя по полученным значениям R_f хроматография на бумаге недостаточна для идентификации **II**, но удобна для выделения некоторых гидразонов **II** и способствует идентификации ряда **II**. М. П.

78530. **Изучение применимости измерения отражательной способности для анализа. II. Определение поверхностной отражательной способности 2,4-динитрофенилгидразонов. Ямагути, Фукусима, Табат, Ито** (分光反射率測定の分析的應用に關する研究. 第2報. 各種2,4-ジニトロ フエニルヒドラゾンの表面色の測定. 山口一孝, 福島清吾, 太幡利一, 伊藤みよ子), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1954, **74**, № 12,1327—1332 (япон.; рез. англ.)

Из трех алифатич. и 8 терпеноидных карбонильных соединений, фурфурола, 5-нитрофурфурола, 11 ароматич. альдегидов и 8 ароматич. кетонов синтезированы 2,4-динитрофенилгидразоны 32 типов. Поверхностную окраску полученных соединений сравнивали методом измерения отражательной способности в интервале 400—700 *мμ*. Для измерений пользовались спектрофотометром Бекмана с устройством для светорассеяния. На основании полученных данных сравнены соотношения между отражательной способностью при различных длинах волн и максим. отражательной способностью. Сравнением характеристик наклона и длины волны в определенной точке кривых отражательной способности возможно дифференцировать незначительные различия в тонах окраски. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 70432. Т. Л.

78531. **Открытие феруловой кислоты в водных экстрактах соломы и отходов зерновых культур методом хроматографии на бумаге. Бёрнер** (Der papierchromatographische Nachweis von Ferulasäure in w ßrigen Extrakten von Getreidestroh und Getreiderückst nden. Börner H.), Naturwissenschaften, 1956, **43**, № 6, 129—130 (нем.)

Экстракцией холодной водой соломы ржи, пшеницы и ячменя и последующим хроматографированием на бумаге (проявитель — смесь C_4H_9OH-NH_3-H_2O, 80 : 10 : 10) выделено производное коричной к-ты. После наблюдения в УФ-свете участок с указанным производным (обнаруживаемым р-циями с диазотированной сульфаниловой к-той и по флуоресценции в парах NH_3) вырезали, вымывали CH_3OH и изучали спектр поглощения полученного р-ра в УФ-области. Пользуясь для сравнения чистым препаратом, установлено, что указанное производное коричной к-ты является феруловой к-той. Т. Л.

78532. **Выделение и разделение смеси формальдегида и ацетальдегида с помощью димедона. Дуковников А. Ф.**, Ж. аналит. химии, 1956, **11**, № 3, 299—302 (рез. англ.)

Уточнена методика разделения формальдегида и ацетальдегида с помощью димедона. В. С.

78533. **О микрохимической идентификации β-фенилизопропиламина. Сандри** (Sul riconoscimento microchimica della β-fenil isopropilamina. Sandri Gilda Cavicchi), Mikrochim. acta, 1956, № 1—3, 244—251 (итал.; рез., нем., англ., франц.)

При взаимодействии β-фенилизопропиламина (**I**) в слабокислой среде с р-ром иодвисмутата К образуются два вида кристаллов: при недостатке реактива на холоду — блестящие желто-оранжевые пластиночки состава $BiJ_3 \cdot 2HJ \cdot C_9H_{12}N$; при избытке реактива (нагрев) через некоторое время выпадают темно-красные призмы состава: $BiJ_3 \cdot HJ \cdot C_9H_{12}N \cdot 4H_2O$. Фенил-2-метилизопропиламин (**II**) образует лишь один вид кристаллов — длинные призмы гранатово-красного цвета, состава $BiJ_3 \cdot HJ \cdot C_{10}H_{15}N \cdot 2H_2O$. При использовании р-ра бромвисмутата К только **I** образует осадок — кубич. кристаллы тускло-желтого цвета, состава $BiBr_3 \cdot 3HBr \cdot 3C_9H_{12}N \cdot 3H_2O$. Найдено, что эфедрин образует с р-ром иодвисмутата К темно-красные тонкие иглы, а с р-ром бромвисмутата К — золотисто-желтые пластинки состава $BiBr_3 \cdot 2HBr \cdot 2C_{10}H_{15}NO \cdot 3H_2O$. Изученные р-ции позволяют идентифицировать и дифференцировать **I** и **II** в р-рах и терапевтич. препаратах. Д. К.

78534. **О применении йодоформенной реакции для анализа некоторых виниловых соединений. Шостаковский М. Ф., Сидельковская Ф. П., Зеленская М. Г.**, Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1956, № 5, 615—621

Многие виниловые соединения (виниловые эфиры, виниллактамы) дают йодоформенную р-цию, что может быть использовано в качеств. анализе этих соединений. Установлено, что виниллактамы практически не гидролизуются в присутствии щелочи. Предложен механизм образования йодоформа при действии щелочи и J_2 на указанные виниловые соединения. Разработана методика колич. определения винилкапролактама, винилпирролидинона и винилпиперидона методом йодоформенного титрования. В. С.

78535. **Определение гризеофульвина в пробах сбраживаемого бульона. Часть I. Спектрофотометрическое определение. Аштон, Браун. Приложение к части I. Способ расчета поправки по семи точкам. Аштон, Тутилл. Часть II. Метод изотопного разбавления. Аштон** (Determination of griseofulvin in fermentation samples. Part I. Spectrophotometric assay. Ashton G. C., Brown A. P. Appendix to part I. Seven-point correction procedure. Ashton G. C., Tootill J. P. R. Part II. Isotope — dilution assay. Ashton G. C.), Analyst, 1956, **81**, № 961, 220—224, 225—227; 228—231 (англ.)

I. Не менее 80% гризеофульвина (**I**) присутствует в сбраживаемом бульоне в форме мицелия; аликвотную порцию анализируемого бульона экстрагируют 2 раза 4-кратным объемом бутилацетата (**II**) при встряхивании в течение 2 мин. Объединенные экстракты разбавляют **II** до 100 *мл* и фильтруют. Аликвотную порцию профильтрованного экстракта разбавляют для получения р-ра с конц-ией **I** 5—15 *γ/мл* и спектрофотометрируют при 288, 290, 293, 294, 296, 298 и 300 *мμ* в 1-*см* кварцевых кюветах, употребляя в качестве р-ра сравнения **II**. Оптич. плотность при каждой из указанных длин волн умножают на соответствующий коэфф. и полученные произведения складывают; сумму делят на 0,2585 и получают содержание **I** в порции р-ра, использованной для спектрофотометрич. измерений.

Приложение к части *I*: при спектрофотометрич. определении **I**, в показатель оптич. плотности р-ра **I** в бутилацетате необходимо внести поправку на оптич. плотность, обусловленную присутствием других компонентов. Для этой цели пользуются способом, основанным на определении формы кривой светопоглощения **I** + посторонних компонентов, построенной по семи точкам, отличающимся друг от друга на 2 *мμ* в интервале 278—302 *мμ*. Приведена таблица и расчетная ф-ла для вычисления коэфф. кривизны (Fisher R. A., Yates F., Statistical tables for biological, agricultural and medical research. 4 ed. Edinburgh, Oliver and Boyd, 1953, p. 80).

II. Для проверки результатов спектрофотометрич. определения **I**, а также для самостоятельного использования

ХИМ

разработан метод изотопного разбавления, при котором пользовались I, меченным Cl^{36}. Пробу сбраживаемого бульона, содержащего 100—150 *мг* I, экстрагировали 4 раза равным объемом эфира; объединенные экстракты фильтровали, растворяли ~50 *мг* I, меченного Cl^{36}, в 5 *мл* диметилформамида; к полученному р-ру добавляли 100 *мл* экстракта, отгоняли эфир на водяной бане, к остатку прибавляли 8—10-кратный объем воды. Через ~ 18 час. фильтровали, осадок сушили при 100° и растворяли в C_6H_6. В отсутствие дехлоргризеофульвина р-р I пропускали через колонку с активированной Al_2O_3, вымывали смесью C_6H_6-C_2H_5OH (9 : 1), вытекающий р-р испаряли при 18—20°, остаток растворяли в диметилформамиде, высаживали водой, сушили при 150°, измельчали и определяли активность (по сравнению с эталоном) на торцевом счетчике. Сходимость результатов обоих методов хорошая. В присутствии дехлоргризеофульвина применяли метод хроматографич. разделения. Т. Л.

78536. Распределительная хроматография алкалоидов, главным образом алкалоидов опия, в забуференных растворах. Бетшарт, Флюк (Verteilungschromatographie von Alkaloiden, besonders von Opiumalkaloiden, in gepufferten Systemen. Bettschart A., Flück H.), Pharmac. acta helv., 1956, **31**, № 5, 260—283 (нем.; рез. англ., франц., итал.)

Разделение алкалоидов (А) с близкими значениями растворимости основано на различии величин их констант диссоциации и вытекающем отсюда различии коэфф. распределения при соответствующих pH. Для разделения А используют метод хроматографии на бумаге ватман, импрегнированной буферными смесями и высушенной на воздухе. Качество хроматограммы на бумаге, насыщенной водой путем предварительного кондиционирования в атмосфере камеры для хроматографирования, ухудшается с возрастанием поверхностного натяжения на границе вода — подвижный р-ритель (ПР). Поэтому для разделения А бензол непригоден совсем, а $CHCl_3$ может быть использован в особых условиях. Хорошие результаты дает использование таких ПР как эфир, этилацетат, а особенно бутанол. Наиболее эффективное разделение наркотина и папаверина достигается при pH 3—4,5 с использованием эфира в качестве ПР. Бумага для разделения таких смесей должна быть импрегнирована цитрат-фосфатной буферной смесью (pH 3,8) и кондиционирована в атмосфере ванны для хроматографирования в течение 15 час. Значения R_f для наркотина и папаверина соответственно равны 0,63 и 0,18; такие А как морфин, кодеин, тебаин, нарцеин, лауданозин, лауданин, криптопин и продукт разложения папаверина остаются на месте нанесения капли анализируемого р-ра. Для разделения морфина, кодеина, нарцеина и тебаина в качестве ПР применяют бутанол. Значения R_f для этих А при использовании бумаги, импрегнированной цитрат-фосфатной смесью с pH 6,8 и кондиционированной 13—14 час., соответственно равны 0,39; 0,57; 0,76 и 0,85. Графики зависимости R_f различных А от pH приводятся. Для идентификации А использован иод-иодидный реактив, который уступает по чувствительности реактиву Драгендорфа, но дает с исследованными А различные окраски. Н. П.

78537. Использование хроматографии и электрофореза при исследовании медикаментов растительного происхождения. Пари (Utilisation de la chromatographie et de l'électrophorèse pour l'étude des médicaments d'origine végétale. Paris R.), J. pharmac. Belgique, 1956, **11**, № 1-2, 9—12 (франц.; рез. фламанд.)

78538. Фотометрическое определение хлоранила в фунгицидных препаратах. Джонсон (Colorimetric determination of chloranil in fungicide preparations. Johnson Delwin P.), J. Assoc. Offic. Agric. Chemists, 1955, **38**, № 4, 946—949 (англ.)

Метод основан на превращении хлоранила (I) в хлораниловую к-ту (II) и спектрофотометрировании II при 545 *мμ*. Препарат, содержащий ~ 0,15 *г* I, взбалтывают со 100 *мл* C_6H_6 и после отстаивания отбирают 1 *мл*, добавляют к нему 10 *мл* охлажденного до 25° 2%-ного р-ра NaOH и смесь взбалтывают точно 15 сек. Увеличение времени взбалтывания и т-ры ведет к уменьшению оптич. плотности р-ра. По окончании обработки щелочью, в результате которой I переходит в водорастворимую II, пробу быстро подкисляют добавлением 1 *мл* 40%-ной CH_3COOH, разбавляют до 45 *мл* водой и отстаивают. Смесь разбавляют водой таким образом, чтобы бензольный слой находился выше метки мерной колбы емк. 50 *мл*, энергично взбалтывают и отстаивают 10 мин. Бензольный слой, содержащий примеси к I в фунгицидном препарате, сливают, а часть водн. р-ра спектрофотометрируют при 545 *мμ*. Введя поправку на контрольный опыт, с помощью прямолинейного калибровочного графика находят содержание I в анализируемом р-ре. Н. П.

78539. К вопросу о бихроматном методе определения пиперазина. Чемерисская А. А., Ж. аналит. химии, 1956, **11**, № 3, 356, (рез. англ.)

Уточнен ранее описанный метод (РЖХим, 1954, 18653). На основании элементарного анализа и изучения ИК-спектров наиболее вероятна следующая ф-ла бихромата пиперазина: $C_4H_{10}N_2 \cdot H_2Cr_2O_7$. Фактор пересчета на безводн. пиперазин равен 0,2832, на гексагидрат пиперазина 0,6386. При осаждении 10%-ного р-ра гексагидрата пиперазина добавлением 2 *мл* р-ра 40 *г* CrO_3 в 100 *мл* воды и охлаждением реакционной массы на льду продолжительность выдержки может быть сокращена с 6—7 час. до 15 мин. В. С.

78540. Полярографический метод контроля синтеза флороглюцина и амидола. Вайнштейн Ю. И., Дятлова Н. М., Тр. Всес. н.-и. ин-та хим. реактивов, 1956, № 21, 67—71

Изучен процесс восстановления хлористого пикрила (I), являющегося исходным материалом для синтеза флороглюцина (II), на капельном Hg-электроде, в 25%-ном C_2H_5OH, в присутствии 0,01 н. HCl и нескольких капель 0,1%-ного р-ра желатины. $E_{1/2}$ I составляет 0,25 *в* (насыщ. к. э.). Высота волны пропорциональна конц-ии I *в* р-ре. Fe, присутствующее в реакционной смеси в качестве восстановителя при синтезе II, осаждают NH_4OH. В аммиачной среде полярограмма I состоит из трех волн с $E^1_{1/2}$ 0,44, $E^2_{1/2}$ 0,65 и $E^3_{1/2}$ 1,08 *в*. Навеску I (1—3 *г*) или реакционной смеси (2—5 *г*) растворяют в 8—10 *мл* C_2H_5OH, прибавляют NH_4OH (1 : 1) до полного осаждения Fe, 4 капли 0,1%-ного р-ра желатины и разбавляют до 25 *мл* цитратно-фосфатным буферным р-ром с pH 7. Пропускают 15 мин. ток H_2 или N_2 и полярографируют методом добавок. Для определения 2,4-динитрофенола (III), применяемого в качестве исходного материала при синтезе амидола, в качестве фона применяют смесь NH_4OH-NH_4Cl (к разб. (1 : 1) р-ру NH_4OH прибавляют 0,1 н. NH_4Cl до pH 8); i_d пропорционален конц-ии III в р-ре. $E^1_{1/2}$ III 0,56, $E^2_{1/2}$ III 0,78 *в*. Т. Л.

78541. Амперометрическое титрование вискозы. Вронский (Amperometric titration of viscose. Wronski Mieczysław), J. Polymer Sci., 1956, **19**, № 91, 213—214 (англ.)

При анализе вискозы методом амперометрич. титрования в качестве титрованного р-ра употребляют 0,04 н. $Pb(NO_3)_2$; титруют в присутствии 0,1 н. NaOH. Потенциал восстановления капельного Hg-электрода 1,2—1,5 *в* (по отношению к донной Hg). Установлено, что результаты амперометрич. определения Na_2S и $Na_2S + Na_2CS_3$ совпадают с данными иодометрич. титрования. По данным иодометрии на 1 *экв* Na_2CS_3 расходуется 1,5 *экв* Pb в щел. р-ре и 1 *экв* Pb при pH 8. Кривая амперометрич. титрования $Na_2S + Na_2CS_3$ дает 2 точки перегиба: 1) конец осаждения $PbCS_3$ и начало осаждения $PbCS_3$ и 2) конец осаж-

дения $PbCS_3 \cdot Na_2SO_3$, $Na_2S_2O_3$ и ксантогенат не мешают амперометрич. титрованию р-ром $Pb(NO_3)_2$ в щел. среде. При 20° константа равновесия K_1 р-ции $CS_3^{2-} \rightleftarrows CS_2 + S^{2-}$ в р-ре насыщ. $CS_2 \approx 0{,}5$; константа равновесия K_2 р-ции $CS_4^{2-} \rightleftarrows CS_2 + S_2^{2-}$ много меньше. Т. Л.

78542. Полярографический метод определения тетраметилтиурамдисульфида и применение его для контроля тиурамных паст в резиновом производстве. Калачева А. В., Завод. лаборатория, 1956, **22**, № 4, 420—422

На фоне р-ра CH_3COONa в C_2H_5OH (pH 8,2—8,4) тетраметилтиурамдисульфид (**I**) восстанавливается на капельном Hg-электроде и дает правильную полярографич. кривую. $E_{1/2}$ **I** в р-ре дихлорэтана на указанном фоне составляет — 0,6 *в* (насыщ. к. э.). Между величиной i_d и конц-ией **I** в р-ре существует прямая зависимость. При опытах с пастами на основе **I** $E_{1/2}$ **I** остается без изменений. 0,025 *г* пасты растворяют в 25 *мл* дихлорэтана, 5 *мл* полученного р-ра разбавляют фоном (60 *мл* 0,5 *М* CH_3COONa разбавляют C_2H_5OH до 1 *л*) до 50 *мл*, 10 *мл* р-ра вносят в ячейку, пропускают 15—20 мин. H_2 и полярографируют, определяя высоту волны по пересечению касательных. Метод применим для определения **I** в пастах в производственных условиях. Т. Л.

78543. Высокочастотное титрование. III. Аналитический контроль в производстве пластических материалов. Ершов В. П., Покровская В. Л., Заринский В. А., Кошкин Д. И., Ж. аналит. химии, 1956, **11**, № 2, 139—143 (рез. англ.)

Опыты по кислотно-щелочному ВЧ титрованию производили на установке, разработанной ранее (сообщение II, РЖХим, 1955, 34652); установка отличалась лишь конструкцией ячейки — она предусматривала доступ ко всем деталям, смонтированным на наружной стороне стаканчика (обкладка, дроссель, детектор). Для определения к-т и щелочей аликвотный объем анализируемого р-ра разбавляли в стаканчике для титрования до 50 *мл* с тем, чтобы уровень жидкости был выше верхнего края электрода, что устраняло возможность влияния изменения объема р-ра на показания микроамперметра. Добавляемые кол-ва 0,1 или 0,01 н. HCl (в *мл*) и показания микроамперметра записывали в таблицу и наносили на график. Конечные точки определяли по пересечению двух прямых на кривой титрования. Расхождения с результатами титрования по фенолфталеину не превышали ±0,4%. Результаты титрования темноокрашенных искусств. р-ров, близких по составу к промышленным, ничем не отличались от полученных для чистых р-ров к-т и щелочей. Метод применим для определения к-т и щелочей в темноокрашенных р-рах и определения фенола и крезола в технич. продуктах. Б. Т.

78544. Бесстружковый метод определения красителей стекла. Тананаев, Ганаго (玻璃中着色剂的快速测定法. 達納納耶夫 Н. А., 甘納哥 Л. И.), 化學世界, Хуасюэ шицзе, 1956, № 7, 376—377 (кит.)
См. РЖХим, 1956, 19597.

78545. Полярографический контроль за содержанием стабилизатора и метилметакрилата в мономере. Боброва М. И., Матвеева А. Н., Александров А. Т., Кобылянская Т. В., Соколова Л. А., Завод. лаборатория, 1956, **22**, № 6, 658—659

Разработан быстрый полярографич. способ определения метилметакрилата (**I**) и гидрохинона (**II**) в мономере. **I** (10^{2-} — $4{,}5 \cdot 10^{2-}$ *М*) полярографируют на фоне водно-спиртового р-ра хлористого тетраэтиламмония или иодистого тетраметиламмония. При потенциале от — 1,8 до —2 *в* **I** восстанавливается; образуются четкие волны, высота которых пропорциональна конц-ии **I**. **II** полярографируется на аноде на фоне смеси фосфатного буферного р-ра, pH 7, с р-рителем для **I** — этиловым спиртом. Высота волны пропорциональна конц-ии **II**. Константа диффузионного тока в указанных условиях для **I** составляет 2,37, для **II** 1,7. Т. Л.

78546. Минерализация при помощи смеси серной и азотной кислот в полумикроанализе. Пьен (Minéralisation sulfonitrique en semi-micro analyse. Pien Jean), Ann. falsific. et fraudes, 1955, **48**, № 561—562, 420—421 (франц.)

Описанный ранее прибор для мокрой минерализации (РЖХим, 1956, 24273) модифицирован для осуществления минерализации в полумикромасштабе; емкость реакционной колбы снижена до 100 *мл*, холодильник и отделение для рекуперации соответственно уменьшены. Кол-ва реактивов значительно снижены: на навеску 1 *г* сухого в-ва употребляют 2 *мл* H_2SO_4 и 30 *мл* HNO_3; продолжительность сожжения составляет ~ 20 мин. Использование новой модели прибора значительно сокращает продолжительность сожжения и ведет к эконом и реактивов. Т. Л.

78547. Определение α-, β-ненасыщенных соединений при помощи реакции с морфолином. Критчфилд, Фанк, Джонсон (Determination of alpha, beta-unsaturated compounds by reaction with morpholine. Critchfield Frank E., Funk Gregory L., Johnson James B.), Analyt Chem., 1956, **28**, № 1, 76—79 (англ.)

Установлено, что α-, β-ненасыщ. соединения количественно реагируют с морфолином (**I**) с образованием *трет*-аминов в присутствии CH_3COOH в качестве катализатора. Избыток **I** реагирует с $(CH_3CO)_2O$ до нейтр. амида, *трет*-амин титруют р-ром HCl в CH_3OH с индикатором. В немногих случаях, когда *трет*-амин плохо титруется, применяют метод кондуктометрич. титрования. Индикаторный метод с успехом применен для определения 15 соединений. При использовании индикаторного метода в каждую из двух конич. колб с пробками вводят по 10 *мл* **I**. Одну колбу оставляют для контрольного опыта, в другую вводят образец, содержащий ⩽ 23 *мэкв* ненасыщ. соединения. В каждую колбу добавляют по 7 *мл* CH_3COOH (1 : 1) и сорастворитель (обычно CH_3OH). После выдержки (т-ра и время зависят от определяемого соединения) в каждую колбу добавляют по 50 *мл* ацетонитрила и при непрерывном встряхивании — по 20 *мл* $(CH_3CO)_2O$; колбы закрывают пробкой, после охлаждения до 18—20° добавляют 5—6 капель смешанного индикатора метиловый оранжевый — ксиленовый цианол FF и титруют стандартным спирт. 0,5 н. р-ром HCl до исчезновения зеленой окраски. При использовании кондуктометрич. метода для анализа употребляют 10 *мэкв* ненасыщ. соединения. Контрольную пробу титруют по индикаторному методу. Количественно переносят содержимое колбы с образцом в высокий стакан, добавляют CH_3OH до такого уровня, чтобы были покрыты электроды, и титруют стандартным 0,5 н. р-ром HCl в CH_3OH; электропроводность измеряют в 6—8 точках и определяют конечную точку графически. Б. Ш.

78548. Определение α-, β-ненасыщенных соединений при помощи реакции с сульфитом натрия. Критчфилд, Джонсон (Determination of alpha, beta-unsaturated compounds by reaction with sodium silfite. Critchfield Frank E., Johnson James B.), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 1, 73—75 (англ.)

В результате исследования хим. методов определения α-, β-ненасыщ. соединений, разработан ацидиметрич. способ, основанный на взаимодействии этих соединений с Na_2SO_3. Оптимальная конц-ия H^+ достигается добавлением известного кол-ва H_2SO_4. При р-ции расходуется стехиометрич. кол-во к-ты, избыток последней определяют титрованием стандартным р-ром основания с применением в качестве индикатора ализарина желтого R — ксиленового цианола FF. Получены удовлетворительные результаты при определении степени чистоты 8 соединений. Обсуждены преимущества и ограничения сульфитного ме-

тода по сравнению с морфолиновым и приведены рекомендации по выбору лучшего метода определения соединения данного класса, исходя из его структурных особенностей. В конич. колбы со стеклянными пробками вводят по 25 *мл* ~ 2*M* р-ра Na_2SO_3, 25 *мл* 1 н. H_2SO_4, 15 *мл* *изо*-C_3H_7OH, наполняют колбы N_2 и закрывают. 2 колбы отставляют для контрольного опыта, а в каждую из 2 других колб вводят образец, содержащий $\leqslant$ 15 *мэкв* ненасыщ. сеоединения. Р-цию ведут при определенной т-ре и в течение определенного времени, зависящих от типа соединения. Затем все колбы помещают на 10 мин. в ванну при —10°, добавляют 5—6—капель смешанного индикатора и титруют 0,5 н. NaOH до исчезновения зеленой окраски. Для ненасыщ. к-т необходимо, кроме того, определять кислотность образца титрованием стандартным р-ром NaOH с индикатором фенолфталеином. Процесс определения степени ненасыщенности к-т идентичен описанному выше. В большинстве случаев сульфитный метод более точен, чем морфолиновый, так как конечная точка титрования выражена более отчетливо. Б. Ш.

78549. Исследование быстрых методов определения паров органических растворителей в воздухе. II. Быстрый метод определения паров эфира. Кобаяси (有機溶媒蒸氣の迅速定量法の研究.第2報.エーテル蒸氣の迅速定量法. 小林義隆), 有機合成化學協會誌, Юки госэй кагаку кёкайси, J. Soc. Organ. Synth. Chem., Japan, 1954, **12**, № 3, 112—115 (япон.)

Сообщение I см. РЖХим, 1956, 51207.

78550 К. Методы идентификации органических соединий. Заключительный том. Фунакубо (有機化合物確認法. 下卷. 船久 保英一.養賢堂, 322頁, 280 圓), Йокэндо, 1954, 690 стр., 800 иен (япон.)

78551 К. Стабильные методы органического анализа. Мидзуно (有機定性分析法. 水島義久. 版出, 274頁, 380圓), Кёрицу-сюппан, 1955, 274 стр., 380 иен (япон.)

См. также: Полярография 22801Бх. Хроматография 79391; 22802Бх, 22803Бх, 22809Бх, 22811Бх, 22812Бх, 22817Бх, 22818Бх, 22820Бх. Технич. анализ 79080, 79391; 22834Бх, 22837Бх, 22850Бх, 22864Бх. Др. вопр. 22789Бх, 22798Бх, 22800Бх, 22814Бх, 22827—22833Бх, 22835Бх, 22836Бх, 22839Бх, 22841Бх, 22846Бх, 22848Бх, 22852Бх, 22853Бх, 22855Бх, 22857—22861Бх, 22863Бх, 22865Бх, 22867Бх.

ОБОРУДОВАНИЕ ЛАБОРАТОРИЙ. ПРИБОРЫ, ИХ ТЕОРИЯ, КОНСТРУКЦИЯ, ПРИМЕНЕНИЕ

78552. Измерение интенсивности в 180° β-спектрографе посредством подсчета электронных треков на фотопластинках для ядерных исследований. Клейнхейнс (Intensitätsmessungen im 180°-β-Spektrographen durch Auszählen der Elektronenspuren in Kernspurplatten. Kleinheins Peter), Z. Naturforsch., 1956, **11a**, № 3, 252—253 (нем.)

Применен метод подсчета электронных треков при помощи стереомикроскопа Leitz — Ortholux на фотопластинках для ядерных исследований Илфорд G5, экспонированных в 180° β-спектрографе с максим. силой гомог. магнитного поля 2500 *э* и максим. радиусом пути частиц 9,5 *см*. Метод позволяет регистрировать как часть спектра, так и весь спектр. Проведено измерение интенсивности конверсионных линий Cs^{137} (энергия частиц 300—700 *кэв*, активность источника 20 *μкюри*), Co^{60} (8 *μкюри*) и Te^{127} (400—800 *кэв*, 0,05 *μкюри*). Разрешение, полученное из полуширины конверсионных линий Cs^{137}, составляло 5—6%. Найдено, что наименьшая измеряемая энергия электронов составляет 20 *кэв* (треки состоят из 2—3 зерен). А. Л.

78553. Направления в спектрофотометрии. Алерс (Trends in spectrophotometry. Ahlers N. H. E.), Chemistry and Industry, 1956, № **4**, 93—96 (англ.)

Обзор. Библ. 13 назв. К. Л.

78554. Приборы и принципы спектрофотометрии пламени. Многоканальный спектрометр для анализа пламени. Валли, Маргошес (Instrumentation and principles of flame spectrometry. Multichannel flame spectrometer. Vallee Bert L., Margoshes Marvin), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 2, 175—179 (англ.)

Описан прибор с фотоэлектрич. регистрацией света для одновременного определения конц-ии 5 элементов с использованием кислородно-водородного пламени в качестве источника возбуждения. Излучение пламени разлагается в спектр монохроматором с решеткой. Линии Na (5890 A), Ca (5498 A), Sr (4607 A), Mg (3705 A) выделяются щелями в фокальной плоскости монохроматора и регистрируются фотоумножителями типа 1P28, линия K (7664 A) регистрируется фотоумножителем типа 1P22. Приведена схема блока усилителей и выпрямителей фотоумножителей. Сигналы на выходе усилителей регистрируются микроамперметрами с точностью до ±1*μа*. Прибор позволяет за 1 час работы производить колич. анализ 5 элементов в 25 р-рах. Одновременный анализ 5 элементов требует 1 *мл* р-ра. Нижний предел чувствительности прибора составяет 0,002 γ для Na в 1 *мл* H_2O. Верхний предел конц-ий анализируемых элементов в 1000 раз больше нижнего предела. Точность определения конц-ии анализируемых элементов составляет 1—2%. В. Л.

78555. Оптические проблемы использования интерференции в определении спектроскопических волновых чисел. Петтерссон (Optical problems concerning the use of interference in the determination of spectroscopic wave-numbers. Pettersson A. Vilhelm), Arkiv fys., 1956, **10**, № 2, 109—112 (англ.)

Обзор. Библ. 7 назв. В. Л.

78556. Мощная запаянная рентгеновская трубка для спектрального анализа. Нарбутт, К. И., Фридман Е. М., Изв. АН СССР, сер. физ., 1956, **20**, № 1, 136—141

Разработана мощная рентгеновская трубка с масляным охлаждением для рентгеноспектрального анализа по методу флуоресценции. Охлаждаемый анод имеет прямоугольное W-зеркало, расположенное под углом 60° к оси трубки. Выходное окно закрыто пластинкой Be толщиной 1 *мм*. Размер фокусного пятна 30 × 5 *мм*. Допустимая нагрузка при длительной работе 200 *ма* при 50*кв* (или 150 *ма* при 70 *кв*). Чуствительность определений при колич. рентгеноспектральном анализе с данной трубкой 0,01%. А. Л.

78557. Вакуумный интерферометр и кадмиевая печь. Адамс, Бернс (Vacuum interferometer and cadmium oven. Adams Kenneth B., Burns Keivin), J. Opt. Soc. America, 1956, **46**, № 1, 36—38 (англ.)

Интерферометр Фабри — Перо с пластинами из плавленого кварца, кристаллич. кварца или стекла диам. 42 и толщиной 10 *мм* помещается в вакуумную камеру. Конструкция камеры позволяет производить юстировку интерферометра, не нарушая вакуума. Давление в камере $<10^{-2}$ *мм* рт. ст. поддерживается механич. вакуумным насосом. Корпус камеры обмотан Cu-трубкой, по которой

XUM

циркулирует вода из термостата. Применение описываемого интерферометра позволяет полностью исключить влияние изменений т-ры и атмосферного давления на разрешающую способность интерферометра. Также описана разрядная лампа, наполненная стабильным изотопом Cd^{114}. Кадмиевая лампа помещается в печь, которая позволяет получать т-ру в пределах от комнатной до 315°. Вакуумный интерферометр использован для сравнения спектра Hg^{198} и Cd^{114}. В. Л.

78558. Инфракрасная микроспектроскопия. IV. Двулучевой инфракрасный микроспектрометр. Блаут, Аббат (Infrared microspectroscopy. IV. A double-beam infrared microspectrometer. Blout E. R., Abbate M. J.), J. Opt. Soc. America, 1955, **45**, № 12, 1028—1030 (англ.)

В дополнение к описанной ранее конструкции и применению однолучевого ИК-микроспектрометра (МС) (предыдущие сообщения см. J. Opt. Soc. America, 1950, **40**, 304; 1951, **41**, 547; 1952, **42**, 966) приводится описание конструкции двулучевого ИК-МС. Описываемый МС построен на основе обычного двулучевого ИК-спектрометра, в основном луче которого используется оптич. система отражательного микроскопа, а в луч сравнения вводится газовая кювета для компенсации поглощения атмосферной H_2O и CO_2. Поглощение H_2O компенсируется с точностью до 2%. МС позволяет получать спектр в-в в кол-ве <1 *µг*. Приводится спектрограмма р-ра C_6H_6 в CCl_4, полученная с образца весом 10^{-6} *г*. Спектральное разрешение МС во всей области спектра лежит между 200 и 300. В. Л.

78559. Приспособление к гониометру диффрактометра Норелко, преобразующее его в двукристальный спектрометр. Малуф (Double-crystal spectrometer attachment to the wide-range goniometer of the Norelco X-ray diffractometer. Rev. Scient. Instrum., 1956, **27**, № 3, 146—147 (англ.)

Кратко описаны основные черты приспособления, преобразующего гониометр диффрактометра Норелко в двукристальный спектрометр, приспособленный для изучения совершенства кристаллов. Приспособление рассчитано на 2 кристалла диам. 31,7 *мм* и толщиной 15,9 *мм*. Каждый кристаллодержатель имеет 3 степени свободы: полное вращение на 360° в его собственной плоскости, наклон относительно оси, перпендикулярной оси вращения и вращения вокруг оси, лежащей в плоскости кристалла и перпендикулярной оси наклонов. Шкалы с верньерами имеют 5-минутные отсчеты. Отсчет поворота второго кристалла с помощью системы передач возможен с точностью до 1 сек. Всего возможна регистрация углов 2ϑ в интервале 10—135°. Время настройки работы в параллельном или антипараллельном положении требует менее 1 часа. Приведены примеры кривых отражения для полированных и травленых монокристаллов Ge (полуширина максимума 23″) и Si (12″). Результаты хорошо сходятся с подсчетами по динамич. теории Дарвина для идеального кристалла. М. У.

78560. Рентгеновская камера с независимым эталоном для измерения интенсивности интерференционных линий. Тэхт В. П., Тр. Ленингр. метал. з-да, 1955, № 2, 112—115

Сконструирована камера с эталоном, выполненным в виде 4-лопастной крыльчатки из требуемого материала. Эталон насажен на ось электромотора и вращается со скоростью 120 об/мин. При своем вращении во время съемки эталон перекрывает через равные промежутки времени рентгеновский пучок и дает на пленке эталонные линии. Перекрытие эталонных и исследуемых линий исключается возможностью изменения расстояния эталон — пленка. Размеры эталона выбираются так, чтобы отношение интенсивностей эталонных и исследуемых линий было близко к единице. Приспособление для установки образцов сконструировано по принципу гониометрич. головки. Касета рассчитана на 8 кадров. Максим. погрешность рентгенографирования, включая погрешности проявления, съемки и фотометрирования, $\leqslant 3$—5%. Рентгенограмма от стального образца на Co-излучении при напряжении на трубке 35 *кв* и токе 8 *ма* снималась за 15 мин. А. Л.

78561. Опыт применения рентгеновского гониометра ЛИТМО-1. Яворский И. В. Сб. статей Ленингр. ин-та точной механ. и оптики, 1955, вып. 18, 82—92

Указана возможность применения рентгенгониметра ЛИТМО-1 для развертывания *n*-й слоевой линии рентгенограмм вращения, регистрации максимумов на больших брегговских углах (65—90°) и для изучения нарушений структуры кристаллич. решетки. А. Л.

78562. Порошкограммы с переменным радиусом. Эфендиев Г. А., Ж. техн. физики, 1956, **26**, № 3, 646—648

Для съемки линий, отвечающих $d>4$ A, которые в обычных камерах не удается снять, предлагается смещать образец в сторону входной диафрагмы. Дается ф-ла для нахождения θ при определенном смещении образца. А. Е.

78563. О монохроматизации рентгеновских лучей с помощью дифференциальных фильтров. Цветков В. П. Фiз. збiрник. Львiвськ. ун-т. Физ. сб. Львовск. ун-т, 1955, вып. 1 (6), 15—21

Проверена возможность получения фотографич. методом монохроматич. кривых интенсивности с помощью Ni — Co дифференциальных фильтров на трубке БСВ-4Cu и острофокусной трубке. Разработана методика изготовления и балансировки фильтров. Получены кривые интенсивности на Cu-излучении с различными способами монохроматизации, и кривая атомного распределения стеклообразного селена. Применение дифференциальных фильтров с острофокусной трубкой снижает экспозицию в 40 раз. Проведены сравнительные съемки на Cu-излучении, монохроматизованном отражением от кристалла каменной соли. А. Л.

78564. О чувствительности интерференционного и свилевого метода полос при изучении слоистости листового стекла. Ханнес (Über die Empfindlichkeit der Interferenz- und Schlierenverfahren bei der Untersuchung der Schichtung des Tafelglases. Hannes Hellmut), Glastechn. Ber., 1956, **29**, № 3, 83—89 (нем.; рез. англ., франц.)

При изучении слоистости стекла оптич. методами используются вырезанные из листа стекла образцы в виде пластинок с отполированными боковыми сторонами. При рассмотрении поперечного сечения этих образцов определяется разница в показателях преломления отдельных слоев стекла порядка 10^{-3}—10^{-4}. Чувствительность методов изменяется в широких пределах при изменении толщины образца в направлении прохождения пучка света. Однако при увеличении толщины сверх некоторого значения наблюдается искажение интерференционной картины. Дана ф-ла для вычисления максимально допустимой толщины образца в зависимости от величины неоднородностей и разницы показателей преломления (по отношению к основному стеклу). Приведены примерные расчеты толщины образцов. А. К.

78565. Проекционный прибор для определения температур мезоморфных и полиморфных превращений. Грей, Ибботсон (A projection instrument to aid in the determination of mesomorphic and polymorphic transition temperatures. Gray G. W., Ibbotson A.), Nature, 1955, **176**, № 4494, 1160—1161 (англ.)

Изготовлен прибор по конструкции, аналогичный обычному проекционному микроскопу. Осветителем служит 500-*вт* лампа. Между конденсорной и проекционной линзами помещен нагреватель, допускающий нагрев тонкого образца до 380°. В вертикальной оптич. системе предусмотрены два поляроида для возможности исследования образцов в поляризованном свете, стеклянный тепловой экран и зеркала, служащие для направления света от осветителя в оптич. систему и для отброса изображения на вертикаль-

ный экран. Прибор пригоден также для определения т-р плавления. А. Б.-З.

78566. Установка для непрерывного наблюдения эффекта Киркендалла. Каргер (Beschreibung einer experimentellen Methode zur kontinuierlichen Beobachtung des Kirkendall-Effekts. Karger Wolfgang W.), Z. phys. Chem. (BRD), 1956, **7**, № 1—2, 119—121 (нем.)

Описана установка для непрерывного измерения перемещения границы раздела двух металлов в процессе диффузионного отжига при т-ре до ~920°. На W-проволоке, впаянной по границе раздела, висит W-груз. Перемещение границы и груза нарушает равновесие весов с магнитной компенсацией и оптич. указателем. Чувствительность установки $5 \cdot 10^{-6}$ *см*. Вся система находится в атмосфере Ar. А. Х.

78567. Измерение электросопротивления кремния. Кример (The measurement of the electrical resistivity of silicon. Creamer R. H.), Brit. J. Appl. Phys., 1956, **7**, № 4, 149—150 (англ.)

Описан способ уменьшения контактных сопротивлений в методе, описанном ранее (Bruckshaw J. M., Proc. Geog. Assoc., 1948, **59**, 113). А. Х.

78568. Калориметр для измерения мощности рентгеновского излучения с большой энергией. Мак-Элхинни, Зендле, Домен (A calorimeter for measuring the power in a high-energy X-ray beam. McElhinney John, Zendle Bernard, Domen Steve), J. Res. Nat. Bur. Standards, 1956, **56**, № 1, 9—16 (англ.)

Калориметр для измерения мощности рентгеновских лучей с энергией 1—18 *Мэв* состоит из двух Pb-цилиндров диам. 4 и длиной 7,5 *см*, помещенных в вакуумную камеру, которая находится в ванне с водой. Т-ра воды регулируется с точностью ±0,005°. Рентгеновское излучение поглощается в измерительном цилиндре, вызывая его нагревание. В цилиндрах находятся термисторы с большим отрицательным температурным коэфф. (смесь оксидов Co, Mn, Ni), которые включаются в мостик Уитстона для измерения сопротивления нагреваемого термистора. Калибровка калориметра производится путем искусств. нагревания измерительного цилиндра электрич. током. Вероятная ошибка при измерении мощности излучения составляет ±1%. А. Б.-З.

78569. Измерение радиоактивности слабых β-излучателей. Коренман И. М., Барышникова М. Н., Завод. лаборатория, 1956, **22**, № 4, 413—416

Исследована зависимость самопоглощения в образцах, содержащих β-излучатель с малой энергией (Cd^{115}, Hg^{203}), от порядкового числа Z, валентности, кол-ва примеси, плотности фильтровальной бумаги (ФБ) и влажности исследуемого образца. Найдено, что эффективность счета (ЭС) (относительная скорость счета образца в % по отношению к контрольной пробе) понижается с увеличением *Z* и валентности постороннего катиона. Катионы с одинаковой валентностью снижают ЭС тем больше, чем выше их грамм-эквивалент. Понижение ЭС наблюдается при введении в образец различного кол-ва Pb (в виде нитрата), влаги или в присутствии гигроскопич. в-в. Изменение толщины ФБ заметно сказывается при уменьшении энергии β-излучателя. Отмечено, что на ЭС большое внимание оказывает способ нанесения р-ра на ФБ. Последовательное нанесение р-ра на ФБ большими порциями приводит к понижению ЭС. А. Б.-З.

78570. Техника измерений при определении радиоактивных изотопов различных энергий в твердом и жидком состоянии. Мейснер (Die Meßtecnik zur Bestimmung radioaktiver Isotope unterschieblicher Energie in festen Substraten und Flüssigkeiten. Meissner J.), Arbeitstag. Biophys. 1954. Berlin, 1955, 73—82 (нем.)

Изучено изменение характеристик Г.—М.-счетчика для измерения β-излучений с энергиями 1,7; 0,6 и 0,17 *Мэв*. Счетчик наполнялся Ar (80—90 *мм* рт. ст.) и парами алкоголя (10 *мм* рт. ст.) в качестве гасящего газа. Стандартным препаратом служила окись урана. Счетчик через 0,5 года после наполнения имел плато с подъемом 1% на 100 *в* в интервале 1260—1460 *в*. Обнаружено увеличение подъема плато до 10% на 100 *в* после 2,5 лет работы и необходимо было вносить в показания счетчика поправку 9%. Повышение рабочей т-ры счетчика с 20 до 30° повышает нижнюю границу плато на 100 *в*. Этот эффект отсутствует у галоидонаполненных счетчиков. Указано, что удачный выбор геометрии образца и взаиморасположения образца и счетчика снижает ошибку измерений до 1%. Измерение радиоактивности жидкостей проводилось в медных хромированных чашках с внутренним диам. 35 *мм* и высотой 14,5 *мм*. Абсорбционные потери контролировались путем постановки „глухих" опытов. Найдено, что для измерения P^{32} достаточно 5 *см*^{3} р-ра, меченного P^{32}. А. Л.

78571. Приготовление источников La^{140} с интенсивностью в тысячи кюри. Хаммонд Р. П., Шульте Д. В. В сб.: Дозиметрия ионизирующих излучений. М., Гостехтеоретиздат, 1956, 579—585

Кратко описан процесс дистанционного управления, применяемый для отделения от Ba^{140} получаемого при растворении урановых блоков из реактора, значительных кол-в La^{140}, свободного от носителя и упаковки его в капсюли для использования в качестве точечного источника. Из одного „материнского" в-ва можно приготовлять ряд источников уменьшающихся размеров (разной активности). Показано, что за один прием можно приготовить источник в 2000 *кюри* из La^{140} и сопутствующего ему церия. Процесс отделения, изготовление и упаковка источника производятся в подземной камере размерами 3,4 × 6,8 × 2,8 *м*, облицованной нержавеющей сталью. Защитой служит бетонная стена толщиной 1,7 *м*, за которой находится операторская комната. Основными механизмами камеры являются: подвижной поворотный кран, по стреле которого двигается тележка, несущая стержневой механизм с вертикальным и вращательным движениями, мотор с мешалкой, нагреватель, устройства для внесения химикалий в камеру, фильтровальный аппарат, машина для приготовления таблеток и др. Управление движением крана осуществляется посредством моторов и гибких приводов. Контроль за работой механизмов — визуальный с применением индикаторов положений. Вся операция по изготовлению источника занимает ~10 час. А. Б.-З.

78572. Усовершенствование химических дозиметров с непосредственной регистрацией для измерения рентгеновских и гамма — лучей и быстрых нейтронов. Тэплин Джу В. В сб.: Дозиметрия ионизирующих излучений. М., Гостехтеоретиздат, 1956, 248—259

Разработаны 3 типа хим. дозиметров на основе хлорированных углеводородов, стабилизированных резорцинолом, с водными р-рами цветных pH-индикаторов: бромкрезола пурпурного, красного фенола и хлорфенола. Двухфазная система, хлороформ — цветной индикатор, имеет линейную зависимость кол-ва образовавшейся к-ты от дозы в пределах от 0 до 10^6 рентген и спектральную зависимость чувствительности от энергии излучения. Однофазная система, водный р-р цветного индикатора, насыщ. хлорированным углеводородом, имеет одинаковую спектральную чувствительность в интервале 35—1200 *кв* и постоянный выход к-ты в интервале т-р 2—50°. Однофазные системы с трихлорэтиленом более чувствительны и термически устойчивее систем с хлороформом. Двухфазные системы в 5 раз менее чувствительны к быстрым нейтронам, поэтому при комбинации двух дозиметров можно оценить долю γ-компоненты в смешанном нейтрон-γ-излучении. Данные дозиметры могут применяться для калибровки мощных источников рентгеновских и γ-лучей, для определения дозы быстрых нейтронов и γ-компоненты в циклотронных пучках и в каналах ядерных реакторов. А. Л.

ХИМ

78573. Портативные приборы для дозиметрии бета-лучей. Рёш В. К., Дональдсон Е. Е. В сб.: Дозиметрия ионизирующих излучений. М., Гостехтеоретиздат, 1956, 121—131

Для измерения тканевой дозы β-лучей использовалась экстраполяционная камера (ЭК), подобная камере Фаилла (Failla G., Radiology, 1937, **29**, 202). Принято, что пластинка люцита (П) имитирует поверхностные ткани человеческого тела. Измерение дозы β-излучения, поглощенного П, проводится путем определения ионизации единицы массы газа в исчезающе малой полости П. Камера имеет подложку из люцита, толщина которой больше пробега наиболее быстрых электронов и позволяет изменять расстояния между электродами и глубины камеры от нескольких *мг/см*², вплоть до полного пробега исследуемого излучения. Найдено, что измеряемая ионизация постоянна в большом телесном угле вокруг перпендикуляра к окошку камеры. Проведено исследование работы камеры на двух различных источниках электронов. Сформулированы условия, которым должен удовлетворять любой радиометр. В соответствие с этими условиями видоизменен стандартный радиометр (СР). Глубина камеры из феноловой трубки толщиной 0,3, диам. 20 *см* с донышком из люцита толщиной 1,3 *см* и с окном 7 *мг/см*² меняется от 1 до 8 *см*. При глубине 2,2 *см* СР обладает той же угловой зависимостью как и ЭК. Чувствительность СР падает с уменьшением энергии электронов. Изготовлена камера, в которой в качестве имитатора ткани взят сцинциллятор—антрацен. Найдено, что угловая зависимость камеры с тонким (25 *мг/см*²) сцинциллятором близка к ЭК, с более толстым — к СР. Описанные приборы регистрируют смешанную мощность дозы β- и γ-лучей. А. Б.-З.

78574. Разработка и конструирование серии точных детекторов для измерения радиоактивных аэрозолей и применение их в целях дозиметрического контроля. Энтон Н. В сб.: Дозиметрия ионизирующих излучений. М., Гостехтеоретиздат, 1956, 287—324

Установлено, что бо́льшая доля радиоактивности, обусловленной аэрозолями, приходится на частицы 0,001—0,04 *μ* при конц-ии <100 частиц в 1 *см*³. Дан перечень источников и допустимых уровней активности аэрозолей (АА) с различными размерами частиц. Критически рассмотрены различные сорта бумаги для фильтрации аэрозолей. Кратко сформулированы требования, которым должны удовлетворять детекторы для регистрации АА. Описана конструкция установки для измерения АА, содержащей Na^{24}, которая состоит из воздуходувной системы, втягивающей воздух через ленту из асбесто-целлюлозного фильтра; из системы, приводящей в движение ленту экранированного интегратора, служащего детектором γ- и β-лучей; электронной системы для усиления сигнала и аварийной сигнализации. Экранированный интегратор обеспечивает на выходе среднюю величину тока, пропорционального интенсивности излучения. В качестве гасящего в-ва использовались галогены. Прибор обеспечивает точность 5%. Для определения АА, содержащих естественный U, повышена чувствительность прибора за счет увеличения емкости воздуходувной системы, создания детектора типа Anton-1007 с большим окном и работающего по методу сравнения применения фотоумножителя и кристалла Na (Tl) и многоканальных установок с общим усилением. Сконструирован прибор для регистрации малой β-активности в присутствии γ-фона на 2-3-4 счетчиках Anton-1008, собранных по схеме совпадений. Кратко описана установка для определения активности воды. А. Б.-З.

78575. Автоматический контроль расхода газа по методу «меченых молекул». Шумиловский Н. Н., Мельтцер Л. В., Приборостроение, 1956, № 3, 8—10

Предложен метод контроля расхода газа при помощи регистрации ионных «меток» («меченых молекул»), образующихся в газе под действием модулированного радиоактивного излучения от источника, расположенного снаружи газопровода. Метод применим для случаев, когда время процесса не превышает времени полной рекомбинации ионной метки. Ионизирующее излучение выбирается в зависимости от толщины стенок и диаметра трубопровода и от давления газа. Применение β-излучения позволяет не делать тонких окошек в стенке трубопровода и позволяет применить электромагнитную модуляцию ионизирующего пучка. Ионные метки улавливаются коллектором, включенным на вход усилителя. Импульс, поступающий с усилителя на устройство отсчета времени, задержан по отношению к импульсу, поступающему от модулятора, на величину, пропорциональную скорости газового потока. Шкала указывающего прибора отградуирована в единицах расхода газа и почти линейна. Погрешность измерений расхода газа при наличии схемы калибровки, исключающей влияние колебаний питающего напряжения и параметров ламп, не превышает 1,5—2%. А. Л.

78576. Электроннооптический метод изучения динамики термических процессов в непрозрачных средах. Спивак Г. В., Домбровская Т. Н., Докл. АН СССР, 1956, **106**, № 1, 39—41

Метод позволяет визуально наблюдать распространение фронта тепловой волны в непрозрачных средах. Прибором служит микроскоп со вторичной эмиссией, магнитной фокусировкой и особым устройством катода. На катоде создается электроннооптич. контраст, обусловленный локальными магнитными полями. Наблюдение распространения фронта тепловой волны становится возможным благодаря свойству ферромагнетиков резко менять свои свойства в точке Кюри. В работе исследовано несколько типов катода. Ю. В.

78577. О влиянии некоторых факторов на характер термографической записи. Берг Л. Г., Ягфаров М. Ш. Тр. 1-го совещания по термографии. Казань, 1953. М.— Л., Изд-во АН СССР, 1955, 53—58

Рассмотрен ряд факторов, влияющих на запись и величину площади пика (ПП) при проведении колич. термографич. измерений. Выяснены причины, оказывающие влияние на ПП при изменении положения спаев термопар в в-ве. В случае полиморфных превращений изменение скорости нагрева не сказывается на ПП; при измерении тепловых эффектов диссоциации, сопровождающихся выделением газообразных продуктов, увеличение скорости нагрева ведет к возрастанию ПП. Уменьшение ПП при образовании в в-ве жидкой фазы объяснено возникновением конвекции, влияние которой авторам удалось устранить путем добавки индифферентных в-в к исследуемому образцу. Отмечено существенное влияние теплопроводности исследуемой среды на величину ПП. Ю. З.

78578. Некоторые усовершенствования в методике термографических исследований. Берг Л. Г., Ганелина С. Г., Рассонская И. С., Тейтельбаум Б. Я., Тр. 1-го совещания по термографии, Казань, 1953. М.— Л., Изд-во АН СССР, 1955, 42—47

Описаны усовершенствования в практике термографирования, связанные главным образом с уменьшением навесок исследуемых в-в. Малые навески (0,1 *г* и менее) позволили удобно осуществить термографирование в вакууме и при высоких давлениях, а также скоростное термографирование. Приведены конструкция и описание автоклава, позволяющего проводить исследования при давл. до 100 *атм* и т-ре до 1000°. Для сопоставления т-р и характера эффектов, фиксируемых при нагреве со скоростью 800—100 град/мин и 3—6 град/мин, получен ряд термограмм индивидуальных в-в и минералов. Сравнение показало незначительное отклонение т-р и неизменность общего вида кривых при сокращении времени исследования с 2—3 час. до нескольких минут, что делает возможным широкое применение термографии для массовых анализов горных пород. Ю. З.

XUM

78579. Дифференциально-термический и микроструктурный анализ веществ при низких температурах. Вольнова В. А. Тр. 1-го совещания по термографии. Казань, 1953. М.— Л., Изд-во АН СССР, 1955, 121—125

Разработана конструкция нагревательного столика для проведения микроструктурного анализа низкоплавких в-в в области от —150 до +300° с охлаждением жидким азотом. Скорость охлаждения от 0,5 до 20° в мин., скорость нагревания от 0,5 до 40° в мин. Образцы помещаются в стеклянные микрокюветы, образованные покровными стеклами; стенками кювет являются стеклянные волоски диам. 0,1 и длиной 15 *мм*. В одну из кювет помещается эталон с дифференциальной термопарой, в другую — в-во с простой термопарой. Наблюдение микроструктуры ведется у спая простой термопары, и в момент начала фазового перехода включается сигнализатор, отмечающий начало процесса световым знаком на термограмме. Фотографирование микроструктуры в момент фазового перехода помогает однозначно расшифровывать процесс. Л. Р.

78580. Термографическая калориметрия в простейшем оформлении, Барский Ю. П., Фридман Н. Г., Ивницкая Р. Б., Тр. 1-го совещания по термографии. Казань, 1953. М.— Л., Изд-во АН СССР, 1955, 87—92

Описана схема установки для определения тепловых эффектов по данным термографич. исследования. Блок с эталоном и образцом заменяется калориметром с диатермич. оболочкой. Калориметр калибровался по теплотам разложения $NaHCO_3$, $KHCO_3$, $CdCO_3$, $MgCO_3$ и $CaCO_3$ в интервале 100—1000°. Ошибки измерений $<3\%$. Указывается. что обработкой термограмм может быть получена величина теплоемкости. Л. Р.

78581. Заметка о технике регистрации быстрых изменений. Майснер, Кроу (Note on a convenient recording technique for rapid changes. Misener A. D., Crowe C.), Canad. J. Technol., 1956, **34**, № 1, 41—43 (англ.)

Прибор для регистрации быстрых изменений т-ры при изучении неустановившихся тепловых процессов состоит из преобразователя постоянного тока в переменный и усилителя, включенного в цепь термопары. Напряжение на выходе усилителя подается на вертикальные пластины электроннолучевой трубки осциллоскопа и регистрируется фотографически. Приводятся кривые записи теплового процесса, протекающего за 2 сек., с записью через интервалы в 1/30 сек, и за период 1/6 сек. с записью через интервалы в 1/60 сек. В. Л.

78582. Криостат, регулируемый без подвода тепла (лабораторные заметки) Ланде (Sur la réalisation d'un cryostat à régulation sans apport de chaleur (note de laboratoire). Landais Jean), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 3, 465—466 (франц.)

Криостат состоит из двух сосудов, которые соединены с помощью двух отверстий, расположенных в верхней и нижней части. В меньшем сосуде находится змеевик, через который пропускается хладоагент. Так как в меньшем сосуде жидкость несколько холоднее, то между сосудами устанавливается конвекционный поток жидкости. Перекрывая и вновь открывая отверстия с помощью электромагнита, управляемого от температурно-чувствительного элемента, можно устанавливать в большем сосуде т-ру с точностью до 0,1°. А. Л.

78583. Компаратор термометров. Робертсон (Design and operation of a thermometer comparator. Robertson G. Ross), J. Chem. Educ., 1956, **33**, № 1, 40—41 (англ.)

Для калибровки термометров в учебных лабораториях, связанной с частыми поломками дорогостоящих стандартных термометров, предложен компаратор для т-р 20—90°, удобный в обращении и практически проверенный в лаборатории в течение нескольких лет. Подробно описано обращение с компаратором и приложены его чертежи Ю. В.

78584. Ультрафиолетовое излучение для фотохимических исследований. Веннер (UV-Strahler für photochemische Untersuchungen. Venner H.), Arbeitstag. Biophys., 1954, Berlin, 1955, 8—13 (нем.)

Исследованы оптимальные условия проведения фотохим. р-ции на примере получения витамина D_2 из эргостерина. Фотохим. р-ция рассматривается как р-ция второго порядка. Указано, что выход фотохим. р-ции тем выше, чем выше дисперсность и конц-ия исходного в-ва и интенсивность УФ-излучения. Поэтому выгоднее вести фотохим. р-цию в р-ре с погруженной в него УФ-лампой, защищенной вакуумным кварцевым кожухом. Весьма существенно сохранять постоянными конц-ию реагирующего в-ва и интенсивность УФ-излучения. А. Л.

78585. Ультрафиолетовые облучатели из кварца для фотохимических целей. Берг, Бейер (UV-Bestrahlungseinheiten aus Quarz für photochemische Zwecke. Berg Hermann, Beyer Werner), Chem. Technik, 1956, **8**, № 4, 235 (нем.)

Описаны конструкции погружных охлаждаемых ртутных УФ-облучателей высокого давления с расстоянием между электродами 400 *мм* и падением напряжения 10 *в/см*. Облучаемая жидкость (1000 $см^3$) перемешивается током инертного газа. А. Л.

78586. Прибор для записи развертки во времени полярографических токов. Валента (Ein Gerät für die Aufzeichnung des zeitlichen Verlaufes polarographischer Ströme. Valenta P.), Сб. чехосл. хим. работ, 1956, 21, № 2, 498—501 (нем.; рез. русс.)

См. РЖХим, 1956, 10221.

78587. RC-титрование. Новый метод безэлектродного измерения проводимости. Хубер, Крузе (Die RC-Titration. Ein neues Verfahren zur elektrodenlosen Leitfähigkeitsmessung. Huber R., Cruse K.), Angew Chem., 1956, **68**, № 5, 178—181 (нем.; рез. англ., франц.)

Развит метод высокочастотного безэлектродного титрования, в котором электроды не находятся в гальванич. контакте с измеряемым р-ром. Предложено включить измерительную ячейку (ИЯ) в плечо моста Вина, питаемого от RC-или RL-генератора. Дана теория расчета максимально допустимого сопротивления ИЯ и коэфф. обратной связи генератора, необходимого для компенсации потерь в ИЯ. Указано, что отношение емкостей или индуктивностей в плечах моста для обеспечения необходимого усиления должно составлять $\sim$100. Методика позволяет проводить титрование по изменению емкости или индуктивности ИЯ или по изменению частоты генератора. Применение данного метода позволяет измерять изменение диэлектрич. констант до нескольких десятков процентов. А. Л.

78588. О применении промышленных образцов автоматических самопишущих электронных потенциометров в качестве прецизионных приборов в физико-химических исследованиях. Махлис А. И., Макушенко В. М., Губанов В. П., Ж. физ. химии, 1956, **30**, № 1, 202—203

Анализ работы автоматич. потенциометров дает возможность значительно повысить чувствительность к напряжению путем уменьшения напряжения на реохорде дополнительным шунтированием последнего. Это шунтирование вызывает перераспределение напряжений на элементах моста, которое нужно компенсировать соответствующими изменениями величин сопротивлений плеч моста. Чтобы уменьшить время установления теплового баланса сопротивлений моста, от которого зависит стабильность нулевого отсчета, необходимо сопротивление, служащее для компенсации изменения т-ры свободного конца термопары и выполненное из медной (или никелевой) проволоки, заменить манганиновым. Эти изменения превращают про

XUM

мышленный образец самопишущего потенциометра в высокочувствительный самопишущий микровольтметр. Г. Б.

78589. **Устройства для автоматического потенциометрического титрования. Одран, Дайтон** (Devices for automatic potentiometric titration. Audran R., Dighton D. T. R.), J. Scient. Instrum., 1956, **33**, № 3, 92—95 (англ.)

Описаны два автоматич. устройства для титрования, содержащих электромагнитные запирающие клапаны. Оба прибора используют принцип непрерывного измерения разности потенциалов испытуемого и контрольного р-ров. Когда эта разность оказывается равной нулю, электронная схема включает электромагнитный клапан, закрывающий бюретку. В случае электродов с малым (~2000 *ом*) внутренним сопротивлением для включения клапана применялось чувствительное электромагнитное реле без предварительного усиления сигнала. Приведены электрич. схемы обеих установок и также эскизы электромагнитного клапана. В. Д.-К.

78590. **Усовершенствованная ячейка для изучения переноса ионов. Найтингейл** (Improved migration cell. Nightingale E. R., Jr.), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 2, 281—282 (англ.)

Описана ячейка, состоящая из U-образной трубки с перегородками из пористого стекла в каждом колене. Нижняя часть трубки посредством тройника соединена с сосудом, содержащим испытуемый р-р. В коленах над перегородками находится электролит с электродами. В. М.

78591. **Прибор для отбора проб жидкости в хроматографическом анализе. Чмутов К. В., Авгуль В. Т.** Завод. лаборатория, 1956, **22**, № 2, 247

Прибор для отбора проб жидкости, вытекающей из хроматографич. колонки, основан на принципе гидростатич. весов. Установка может отбирать фракции объемом до 5 *мл* с точностью до 1—2 капель жидкости. И. Л.

78592. **Быстродействующее автоматическое приспособление для анализа бумажных электрофореграмм и хроматограмм. Силвер, Букман** (Rapid automatic scanning device for paper electrophoresis and chromatography. Silver Donald Z., Bookman Ralph), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 4, Part 1, 558 (англ.)

Описана специальная приставка к спектрофотометру Бекмана мод. В, которая в сочетании с самопишущим гальванометром позволяет производить запись кривых светопоглощения окрашенных пятен серийных хроматограмм и электрофореграмм со скоростью подачи 5 *см/мин*. Какой-либо предварительной подготовки бумажных полос или подбора специальных сортов бумаги не требуется. В. А.

78593. **Катафоретическое отложение окиси тория на тантале. Хадли** (Cataphoretic deposition of thoria on tantalum. Hadley C. P.), Rev. Scient. Instrum., 1956, **27**, № 3, 177 (англ.)

Для изготовления термионных нитей с высокой эмиссией рекомендуется катафоретически осаждать ThO_2 на Та-нити из ванны состава 7 *г* ThO_2, 0,15 *г* хлорида Th, 130 *мл* этанола. Анодом служит никелевый золоченный цилиндр, коаксиально которому натягивается Та-нить; напряжение осаждения 15—50 *в*. При осаждении ThO_2 из ванны, содержащей нитраты вместо хлоридов, эмиссия нити оказывается значительно пониженной, очевидно, вследствие известного подавляющего эмиссию действия окислов Та, не удаляемых при обработке в р-рах нитратов. В. А.

78594. **Самопишущий прибор для определения плотностей дыма. Джейсон** (A recording smokemeter. Jason A. C.), Instrum. Practice, 1956, **10**, № 2, 133—134 (англ.)

Плотность дыма определялась из соотношения $S = D/L$, где D — оптич. плотность дыма, L — длина пути света в дыме. От осветителя свет направляется по двум путям: через дым и по трубе, свободной от дыма. Каждый из световых пучков через серый клин попадает на фотоэлемент (ФЭ). ФЭ соединены навстречу один другому. Различная освещенность ФЭ приводит к возникновению разности потенциалов, которая усиливается электронным усилителем и приводит в действие серво-мотор, поворачивающий серый клин. Угол поворота указывает величину S. Воспроизводимость результатов измерений лежит в пределах $\pm 3\%$. А. Б.-З.

78595. **Ротационный вискозиметр с непрерывным потоком для осаждающихся суспензий. Ивсон, Холл** (A continuous-flow rotational viscometer for use with downward-settling suspensions. Eveson G. F., Hall E. W.), J. Scient. Instrum, 1956, **33**, № 3, 110—112 (англ.)

Описан ротационный вискозиметр типа Куэтта, предназначенный для измерения кажущейся вязкости суспензий с размерами частиц <100 меш и скоростью их осаждения из среды $\leqslant 0,2$ *см/сек*. Особенностью прибора является наличие резервуара в его верхней части, в который через буферную воронку насосом непрерывно подается исследуемая жидкость. Последняя сквозь отверстия в дне резервуара попадает в зазор между цилиндрами и по выводной трубке поступает обратно в насос. Наружный цилиндр приводится во вращение синхронным мотором; система шкивов обеспечивает различные скорости вращения. Внутренний цилиндр подвешен на проволоке из фосфористой бронзы и частично заполнен ртутью для сохранения осевого положения и для уменьшения угла закручивания. Отсчет последнего производится оптически, по шкале. Охранное кольцо над внутренним цилиндром выравнивает поступающий поток жидкости, а также уменьшает влияние концевого эффекта. Приводятся результаты испытания на водн. р-ре глицерина и суспензиях с размерами частиц 200—300 меш. А. К.

78596. **Вискозиметр для растворов высокополимеров. Килинг, Дол** (A viscometer for solutions of high polymers. Keeling C. D., Dole Malcolm), J. Polymer Sci., 1954, **14**, № 73, 105—111 (англ.; рез. франц., нем.)

Описан герметически закрытый капиллярный вискозиметр для р-ров высокополимеров. Нижний уровень жидкости в вискозиметре определяется перетеканием ее во вспомогательный сосуд, в котором производится растворение и разбавление. Вискозиметр был применен для исследования р-ров облученного полиэтилена в толуоле и бензоле. Е. С.

78597. **Лабораторный стеклянный сосуд для изучения полимеризационных процессов. Сатерленд, Мак-Кензи** (Glass polymerization vessel for small scale studies. Sutherland J. D., McHenzie J. P.), Industr. and Engng Chem., 1956, **48**, № 1, 17—19 (англ.)

Описан полимеризационный реактор из боросиликатного стекла емк. ~1,9 *л*, пригодный для полимеризационных процессов в пределах —20 —150° и давлений от вакуума до 21 *ат* с возможностью турбулентного перемешивания. В. М.

78598. **Определение молекулярного веса при помощи термисторов. Кинцл** (Určováni molekulové váhy pomocí thermistorů. Kincl F. A.), Chem. listy, 1956, **50**, № 1, 143—144 (чеш.)

Описано видоизменение метода (McGee C. G., Iyengar B. R. Y., Indian J. Phys., 1952, **26**, 61) определения мол. веса при помощи термисторов. Применение термисторов с уд. сопротивлением 20 000 *ом* дает возможность определять в водн. р-рах мол. веса до 2000, а при применении органич. р-рителей — до 5000. Luboš Matoušek

78599. **Изучение и конструкция лабораторной высокочастотной печи. Ру** (Étude et réalisation d'un four a'haute fréquence pour laboratoire. Roux Yves), J. rech. Centre nat. rech. scient., 1955, № 33, 404—407 (франц.)

Сконструирована ВЧ-печь для плавления полупроводников, частота лампового генератора которой может изме-

няться в пределах 0,5—2 *мгц*. Отдаваемая мощность ~15 *квт*. Приведены основные соображения по выбору основных деталей, частоты печи и электрич. схема. В. Д.-К.

78600. Конструкция вакуумной электрической печи с графитовым нагревателем. Куцев В. С., Ормонт Б. Ф., Эпельбаум В. А., Завод. лаборатория, 1956, **22**, № 2, 244—245

Описана компактная конструкция кварцевой вакуумной печи объемом ~0,5 *л* с водяным охлаждением. Графитовый нагреватель при мощности в 5—6 *квт* создает в центральной части печи т-ру до 2000°, которая измеряется оптич. пирометром. При этой т-ре в печи удается достичь вакуум порядка 10^{-3} 5 · 10^{-4} *мм* рт. ст. А. Р.

78601. Универсальный реактор-кристаллизатор-осушитель для объединения некоторых операций. Уэндленд (Universal reactor-crystallizer-dryer for unitized handling of several operations. Wendland Ray), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 2, 282—283 (англ.)

Описан прибор для очистки в-в кристаллизацией и методика работы с ним. Три основные операции: растворение и кристаллизация в-ва, фильтрование и промывка осадка, удаление последних следов р-ра испарением или осушением последовательно совершаются в одном и том же аппарате в атмосфере инертного газа. Такое усовершенствование уменьшает потери в-ва и улучшает степень чистоты получаемого в-ва. Описано также устройство резервуара для контроля постоянства давления в установке, которое поддерживается наличием свободного выхода газа в сосуд с маслом. Давление газа при этом равно гидростатич. давлению столба масла. Проведенные эксперименты показывают надежность прибора в работе. Л. В.

78602. Лабораторный восходящий пленочный испаритель. Деннис, Шипп (A laboratory climbing film evaporator. Dennis P. O., Shipp H.), Chemistry and Industry, 1956, № 7, 131—132 (англ.)

Даны чертеж и описание испарителя, применяемого для выпаривания сильно пенящихся р-ров под уменьшенным давлением. В. М.

78603. Приспособление для фильтрования под разрежением непосредственно в мерную колбу. Гинсберг, Гордон (Adapter for suction filtration directly into a volumetric flask. Ginsburg Leonard, Gordon Louis), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 12, 2021 (англ.)

Приспособление состоит из цилиндрич. воронки с боковым отводом, которая вставляется из шлифа в мерную колбу и служит для создания разрежения. В эту воронку с помощью резиновой пробки вставлена воронка для фильтрования под разрежением. В. М.

78604. Высокочувствительный двухжидкостный дифференциальный микроманометр. Басин Г. Л., Измерит. техника, 1956, № 2,31—33

Добавление к керосину 15% CCl_4 повышает точность отсчета разности уровней рабочей жидкости дифференциальных микроманометров в 33 раза по сравнению с пьезометрами. Описана методика определения оптимальной разности уд. весов воды и рабочей смеси, соответствующей наименьшей относительной погрешности для данной разности давлений. А. Л.

78605. Кран с игольчатым клапаном. Перрин (Needle valve stopcock. Perrine Theodore D.), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 2, 286—287 (англ.)

Описан простой игольчатый вентиль, который может быть использован при медленных добавлениях реагента с помощью капельной воронки для управления течением жидкости в хроматографии и ионообменных колонках. Устройство представляет собой обычный лабор. кран, пробка которого выполнена из тефлона. По оси пробки до хода крана высверлено отверстие, в которое помещен имеющий конусообразное окончание винт из монель-металла или нержавеющей стали. Для предотвращения возможности натекания отверстие имеет размеры, несколько меньшие соответствующих размеров винта. Поворачивая винт и изменяя тем самым степень закрытия хода крана, можно добиться желаемой пропускной способности. Недостатком устройства является трудность достижения герметичности между обоймой и тефлоновой пробкой. Предлагаются три конструкции игольчатого вентиля Л. А.

78606. Калибровка микропипеток. Суэйн, Ли (The calibration of micro-pipettes. Swain T., Lee F. A.), Lab. Practice, 1956, **5**, № 5, 179 (англ.)

78607 Д. Радиочастотный масс-спектрометр с параболическим распределением потенциала. Ким Гиль Хон. Автореф. дисс. канд. техн. н. Моск. энерг. ин-т, М. 1956

78608 П. Прибор для количественного и качественного анализа газообразных углеводородов и других газов (газовый хроматограф). Янак (Přistroj ke kvantitativni a kvalitativni analyse uhlovodikových a jiných plynů. (Plynový chromatograf). Janák Jaroslav), Чехосл. пат. 83991, 1.02.55

Прибор состоит из адсорбционной колонки, наполненной адсорбентом с размерами зерен 0,25—1 *мм*, устройства для получения и очистки CO_2, в токе которого происходит разделение, мерной термостатированной микробюретки для измерения объема анализируемых газов с точностью до 0,001 *мл*, сосуда с р-ром KOH, поглощающим CO_2, и нескольких бюреток, в которых собираются разделенные газы. Исходный объем анализируемых газов составляет 1—3 *мл*. Ток CO_2, увлекающий анализируемые газы, подается в колонку под давл. 100 *мм* рт. ст. со скоростью 0,7 *мл/сек*. Непоглощенный р-ром KOH газ собирается в первой бюретке. После окончания выделения хуже всего адсорбирующегося газа размер пузырьков, проходящих сквозь р-р KOH, уменьшается, что соответствует появлению второго компонента, который может быть собран отдельно. Для качеств. определения газов можно использовать соотношение $\Delta\lambda = RT \ln V_2/V_1$, где λ — энергия адсорбции соответствующего компонента, V_1 и V_2 — характеристич. элюционные объемы, т. е. объемы носителя, по прохождении которого сквозь адсорбент появляется данный газообразный компонент в максим. конц-ии. Время анализа 5—30 мин. В качестве адсорбентов пригодны: активированный уголь для анализа инертных газов, H_2, N_2, CO, CO_2 и низших углеводородов; силикагель для высших газообразных парафинов, олефинов, ацетилена, галоидопроизводных углеводородов, фреонов; Al_2O_3; вместо CO_2 применяют NH_3. В. С.

См. также: Измерение давления и расхода 80383. Прибор для контроля т-ры 79537. Измерение теплопроводности малых образцов жидкости 77481. Опред. малых кол-в газов 77890. Вискозиметр 79540. Измерение конц-ии легкой воды с помощью ядерного резонанса 77498. Изучение скорости быстрой реакции сульфата четырехвалентного церия с сульфаниловой кислотой 77647. Метод срав. изучения пенообразующих в-в в водной среде 77815. Анализ: неорганич. в-в 78489; органич. в-в 78543, 78546. Получение фруктовых эссенций 80061. Опред. уд. вязкости соков 80062. Измерение релаксации напряжения сжатия 79518. Прибор для опытов по всасыванию и отложению железа в организме животных 22782Бх

XUM

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

78609. Химическая промышленность Бретани. I. Галло (Les industries chimiques Bretonnes. I. Gallo A.), Ind. chim., 1956, **43**, № 466, 155—158 (франц.)

Рассматриваются сырьевые ресурсы произ-ва серной к-ты, удобрений, неорганич. и органич. хим. продуктов, жиров, мыла, красок, продуктов переработки морских водорослей (иода, альгинатов и др.), бумаги. Г. Р.

78610. Новые химические продукты, материалы, средства защиты от вредных газов, а также некоторое лабораторное оборудование на выставке АХЕМА XI. Кирстен (Neue chemische Stoffe, Werkstoffe, Unfallverhütung und Arbeitsschutz sowie Forschung und Literatur auf der ACHEMA XI. Kirsten Wolfgang), Chem. Technik, 1955, **7**, № 12, 734—736 (нем.)

78611. Совместная работа нескольких агрегатов, обеспечивающая минимальную себестоимость [продукции]. Майер (Joint operation of multiunit complexes for minimum cost. Mayer Karl M.), Industr. and Engng Chem., 1954, **46**, № 6, 1247—1255 (англ.)

Приводится графич. метод расчета работы нескольких агрегатов, машин и т. п. на хим. з-дах для получения продукции с миним. стоимостью. Г. Р.

78612. Планирование и внутренний хозрасчет на предприятиях химической промышленности Чехословакии. Карский (Planowanie i rozrachunek wewnatrzzakładowy w przemyśle chemicznym ČSR. Karski R.), Przem. chem., 1956, **12**, № 4, 187—191 (польск.)

78613. Некоторые устаревшие процессы. Вильямс (Some obsolete processes. Williams Trevor I.), Industr. Chemist, 1954, **30**, № 357, 469—471 (англ.)

Дан обзор процессов: произ-ва соды по Леблану и использование отходов этого произ-ва для получения H_2S и сжигания его в S; произ-во Cl_2 по Вельдону и Дикону; произ-во O_2 из BaO_2 по Бринсу; получение Al восстановлением $AlCl_3$ натрием по Кастнеру; получение фосфора восстановлением H_3PO_4; произ-во хлоратов хлорированием известкового молока. Указывается, что изменившиеся условия, напр. применение ядерной энергии, могут вызвать изменения технологич. процессов, подобно тому как в свое время их вызвало применение электрич. энергии. Г. Р.

СЕРНАЯ КИСЛОТА, СЕРА И ЕЕ СОЕДИНЕНИЯ

78614. Новые конструкции питателя для печи ВХЗ. Синявский В. В., Хим. пром-сть, 1956, № 3, 167—169

Приведено описание и чертежи 2 новых конструкций питателя для подачи колчедана в печь ВХЗ, более герметичных по сравнению с питателями старых конструкций. Г. Р.

78615. Новый завод серной кислоты из ангидрита.— (New sulphuric acid plant using anhydrite.—), Chem. Prod., 1954, **17**, № 12, 464—466 (англ.)

Описан з-д в Уиднесе (Англия) (РЖХим, 1956, 13384). Г. Р.

78616. Производство серной кислоты контактным способом: выбор печей. Хаймовичи (Produzione di acido solforico per contatto: scelta dei forni. Haymovici Milian), Ingegneria chim., 1954, **3**, № 6, 3—7 (итал.)

Приведена сравнительная характеристика печей для обжига сернистых руд: многоэтажных, вращающихся, со спеканием (Дуайт-Ллойда для цинковой обманки) и для обжига в распыленном состоянии (Никольс-Фримена с циркуляцией газа и Горбато без циркуляции газа). Печи последнего типа дают газ, содержащий SO_2 14% и SO_3 0,1% с т-рой до 1100° (что позволяет лучше использовать теплоту газа), а также дают огарок, содержащий 0,5—1,5% $S_{общ}$. Недостатки печей: флотационный концентрат должен быть высушен до содержания влаги <1% и измельчен до размеров, при которых 90% проходит через сито 0,16 *мм*; большой унос пыли. Подробно описана печь Горбато, представляющая собой камеру высотой 12 *м*, разделенную на 3 зоны. Колчедан подается в середину камеры через 4 форсунки, расположенные так, что в зоне сгорания колчедан приводится в вихревое движение; в стенках зоны сгорания имеются трубки, охлаждаемые водой. Нижняя зона служит для охлаждения огарка, а в верхней расположены трубки котла-утилизатора и пароперегревателя. Движение газа осуществляется с помощью головного вентилятора, подающего первичный и вторичный воздух в форсунки и для охлаждения огарка. Исследования, проведенные для изучения проблемы удаления огарка и уменьшения уноса пыли, показали, что т-ру в зоне сгорания надо поддерживать такой, чтобы огарок спекался и получался в гранулированной форме, не увлекаемой газом. Частицы обожженной окиси железа ($Fe_2O_3+Fe_3O_4$) представляют собой мельчайшие полые сферы с содержанием 1—0,1% S. Г. Р.

78617. Производство серной кислоты из сероводорода.— (Sulphuric acid production from hydrogen sulphide.—), Chem. Ind. and Engng, 1956, **6**, № 4, 53—58 (англ.)

Обзор произ-ва 78%-ной H_2SO_4 из H_2S по методу мокрого катализа. На Берлинском газовом з-де сырьем служит газ, содержащий (в %): H_2S 40—50, HCN 4 и S, загрязненную смолой; получаемая H_2SO_4 содержит до 0,2% HNO_3 и применяется для произ-ва $(NH_4)_2SO_4$. Приведена схема з-да в Лимбурге (Голландия), получающего 98%-ную H_2SO_4 по более сложной схеме: газы, полученные при сжигании H_2S, охлаждаются, сушатся, подогреваются, проходят 2-ступенчатую конверсию и поступают в абсорбционную башню. Г. Р.

78618 П. Обжиг сульфидов (Roasting of sulphides) [Dorr. Co.]. Англ. пат. 721402, 5.01.55

Измельченная Fe-сульфидная руда поступает для обжига в верхнюю часть печи в псевдоожиженный слой (ПС), создаваемый поступающим снизу газом, содержащим O_2. При этом получается газ, содержащий SO_2 и S, который направляется в циклон, где при добавлении вторичного воздуха S сжигается в SO_2. Выходящий из циклона газ почти не содержит SO_3 и S. Частицы огарка, содержащего минимально 2% S (предпочтительно 4—6%), из верхней части печи по перетоку и из циклона по трубопроводу поступают в нижнюю часть печи в ПС, создаваемый поступающим снизу воздухом, причем происходит полный обжиг; газ из нижней части ПС поступает через решетку в верхнюю. В другом варианте вместо нижней части слоя применяют обычную агломерационную машину, напр. с движущейся решеткой; полученный газ, содержащий пары S и SO_3, применяется для создания ПС обжигаемого материала. Охлаждение слоя, в котором происходит неполный обжиг, производится пульверизацией воды или с помощью змеевика. Г. Р.

78619 П. Способ извлечения и получения серы. Сато Кимура, Мисаки (硫黄の抽出採取法・佐藤武四郎，木村穎基，三崎剛)，Япон. пат. 4606, 26.07.54 [Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 17, 11970 (англ.)]

S-руду с размером частиц <0,85 *мм*, содержащую 19% S, перемешивают с 2 объемами 15%-ного водн. р-ра $(NH_4)_2S$, фильтруют и промывают остаток водой. Фильтрат (р-р полисульфида NH_4) вместе с промывной водой нагревают в течение 30 мин. при 95—97°, отфильтровывают осадок S и сушат его; выход S 99%, чистотой 99,5%. H_2S, выделяющийся из $(NH_4)_2S$, улавливают водой, содержащей 2—3% NH_4OH, и возвращают в цикл. Г. Р.

XUM

78620 П. Извлечение серы из газов (Recovery of sulphur from gases) [North Thames Gas Board]. Англ. пат. 722038, 19.01.55

Для непрерывного получения S из содержащего H_2S газа последний пропускают после частичного сжигания через контактный аппарат (КА) 1-й ступени при т-ре, выше т-ры конденсации S, а затем конденсируют S и пропускают газы через КА 2-й ступени при такой т-ре, чтобы S конденсировалась на катализаторе. Одновременно в другом КА 2-й ступени регенерируют катализатор, пропуская через него газ при такой т-ре, чтобы S испарялась; газ с парами S присоединяется к основному потоку газов, перед конденсатором S. Соотношение $H_2S : SO_2$ в газе после конденсатора S перед КА 2-й ступени определяется непрерывно и регулируется кол-вом воздуха, подаваемым на частичное сжигание. Желательно, чтобы это соотношение обеспечивало оптимальный выход S во всем процессе; его определяют экспериментально, находя миним. конц-ию SO_2 и (или) H_2S в газе, выходящем из КА 2-й ступени. В качестве катализаторов КА 2-й ступени предпочтительно применяют глинозем и соединения Ti. Можно применять неподвижный слой катализатора и формованных кусочков или дробленых гранул размером 3—10 *мм*. Для регенерации катализатора используется газ, не содержащий O_2, напр. газ из основного процесса после конденсатора S, или газ, содержащий O_2. В последнем случае часть S сгорает, выделяющаяся теплота способствует испарению остальной S, а полученный газ возвращается в основной процесс перед КА 1-й ступени. Слой катализатора при регенерации нагревается электрич. нагревателем или с помощью теплоносителя. В последнем случае используется теплота, выделяющаяся в КА 1-й ступени. Циркуляцию газов при регенерации производят с помощью инжектора, используя часть энергии газов, выходящих из КА 1-й ступени. Г. Р.

78621 П. Способ очистки сырой серы от неорганических загрязнений. Дитрих (Verfahren zur Entfernung anorganischer Verunreinigungen aus Rohschwefel. Dietrich Alfred) [Duisburger Kupferhütte]. Пат. ФРГ 940112, 8.03.56

Сырую расплавленную S, находящуюся в аппарате, работающем без давления, смешивают с сухой измельченной смесью окиси (или гидроокиси) щел.-зем. металла с карбонатом или бикарбонатом щел. металла, причем одновременно (или после добавления указанных в-в) через расплав пропускают перегретый водяной пар в кол-ве $\leqslant 2\%$ от веса S, который перемешивает расплав с добавками и способствует флокуляции гигроскопичных продуктов р-ции, напр. тиоарсенатов щел. или щел.-зем. металлов, и увлечению ими в осадок колл. частиц, напр. FeS. Целесообразно добавлять $Ca(OH)_2$ в кол-ве $\leqslant 120$ вес. % от всех примесей и $Na_2CO_3 < 1/3$ кол-ва $Ca(OH)_2$. Г. Р.

78622 П. Способ снижения содержания сероводорода и (или) элементарной серы в отходящих газах (Process for reducing the hydrogen sulphide and or free sulphur content of effuent gases) [Naamlooze Vennootschap de Bataafasche Petroleum Maatschappi]. Англ. пат. 733060, 6.07.55

H_2S и (или) S, находящиеся в газах, отходящих из установок для получения S или H_2S, окисляют в SO_2 кислородом при 150—400°, в частности при 150—300° (225—275°), над катализатором, состоящим из осажденного Al_2O_3, напр. продажного активированного Al_2O_3, с поверхностью 280 $м^2/г$. Газы можно предварительно пропустить при 150—400° над бокситом, содержащим Fe. Г. Р.

См. также: 80336, 80414

АЗОТНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

78623. Осушка азото-водородной смеси, идущей на синтез аммиака. Ганз С. Н., Тр. Днепропетр. хим.-технол. ин-та, 1955, вып. 4, 33—39

Автор предлагает очищать $N_2 + 3H_2$ смесь (АВС) от паров H_2O взаимодействием этих паров с NH_3 и CO_2, при этом образуются твердые карбонат и бикарбонат NH_4. Для этого необходимо: 1) добавлять стехиометрич. кол-во CO_2 к АВС перед 1-й или 3-й ступенью компрессора (в худшем случае до содержания 0,23% CO_2) и NH_3 — в фильтр или маслоотделитель предкатализа; в случае избытка CO_2 образуется NH_4HCO_3, избыток H_2O поглощается твердыми солями, избыток NH_3 не вредит катализатору; 2) снабдить фильтр матерчатой фильтровальной тканью (для предотвращения уноса твердых солей в колонну предкатализа) и электронагревателем для повышения т-ры в фильтре до 100—110°, что достаточно для полного разложения солей на NH_3, CO_2 и H_2O, которые удаляются из фильтра продувкой водяным паром через дроссель и утилизируются. Метод дает тонкую очистку от H_2O и CO_2, соответствующую охлаждению АВС до —60, —64°. Приведены данные о длительности работы фильтров без переключения. Г. Р.

78624. Производство закиси азота путем непрерывного разложения азотнокислого аммония. Сойка (Výroba kysličníku dusného nepřetržitým rozkladem dusičnanu amonného. Sojka Jaroslav), Chem. prumysl, 1956, **6**, № 2, 45—49 (чеш.; рез. русс., англ.)

Разработан технологич. процесс произ-ва N_2O путем непрерывного разложения NH_4NO_3 (**I**) в полузаводском масштабе. Разложение **I**, осуществляемое в хромоникелевой разборной реторте в пределах т-р 270—310°, протекает вполне нормально в присутствии защитной пленки, состоящей из смеси KNO_3 и $NaNO_3$. Состав выделяющегося при р-ции газа (в объемн. %) приблизительно следующий: N_2O 96, N_2 3,2, O_2 0,7, NO 0,05 и NO_2 0,3. Потери NH_4NO_3, уносимого газами, составляют $\sim 18\%$. Описана схема произ-ва. Библ. 27 назв. И. Л.

78625. Гидразин и его промышленное получение. Гарле (L'hydrazine et sa préparation industrielle. Garlet R.), Chimie et industrie, 1956, **75**, № 4, 748—754 (франц.; рез. англ., исп.)

Обзор физ. и хим. свойств гидразина, его физиологич. действия, способов произ-ва, применения и техники безопасности при работе с ним. Г. Р.

78626 П. Удаление кислорода или водорода из смеси газов (The removal of oxygen or hydrogen from mixtures) [The Commonwealth Industrial Gases Ltd]. Австрал. пат. 166023, 1.12.55

К смеси инертного газа или газов (Г) с O_2 или H_2 добавляют соответственно H_2 или O_2 в таком кол-ве, чтобы смесь содержала H_2 и O_2 приблизительно в стехиометрич. соотношении, необходимом для образования H_2O. Затем подвергают Г 2-ступенчатой очистке: в 1-й ступени происходит максимально возможная конверсия H_2 и O_2 в H_2O, а во 2-й — окончательная конверсия и удаление возможного избытка O_2 или H_2, для чего к Г после 1-й ступени добавляется автоматически регулируемое кол-во необходимого H_2 или O_2. Г. Р.

78627 П. Способ и аппаратура для получения азотной кислоты из газов, получающихся при окислении аммиака. Шнур (Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Salpetersäure aus Ammoniak-Verbrennungsgasen. Schnur Friedrich) [Ruhrchemie A.-G.]. Пат. ФРГ 940978, 29.03.56

Полученные при окислении NH_4 нитрозные газы после достаточного охлаждения проходят окислительную башню, затем небольшую (по сравнению с абсорбционными) укрепляющую башню, орошаемую к-той из 1-й абсорбционной башни (без циркуляции к-ты), и поступают в обычные абсорбционные башни. Укрепляющая башня отличается тем, что она имеет несколько слоев насадки, расположенных каждый на трубчатом холодильнике; в нижний холодильник подается охлаждающая жидкость с наиболее низкой т-рой, напр. рассол с т-рой 5°. Нижняя часть башни с од-

ним слоем насадки и собственным циклом орошения через выносной холодильник может служить для абсорбции окислов азота, выделяющихся при разложении р-ра $NaNO_2$ который получается при щел. абсорбции. Из нижней части газы проходят в верхнюю через днище с колпачком и присоединяются к главному потоку нитрозных газов. Продукционная к-та отводится с днища верхней части башни. Г. Р.

78628 П. Способ обработки аммиачной воды, содержащей H_2S. Гроскинский, Умбах (Verfahren zur Verarbeitung von Schwefelwasserstoff enthaltendem Ammoniakwasser. Grosskinsky Otto, Umbach Helmut) [Bergwerksverband zur Verwertung von Schutzrechten der Kohlentechnik G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 874000, 6.06.55

Для получения $(NH_4)_2SO_4$ и чистого NH_3, исходную аммиачную воду пропускают через колонну с насадкой из наполнителя с большой поверхностью (напр., активированный и древесный угли, кокс и т. д.) при повышенной т-ре ($>100°$) и давлении (>25 *ат*). Противотоком к ней направляют воздух, кислород или кислородсодержащий газ. Из полученного р-ра $(NH_4)_2SO_4$ отделяют свободный NH_3, а оставшийся р-р перерабатывают на твердую соль. Перед окислением под давлением к сырой аммиачной воде целесообразно добавлять небольшие кол-ва солей тяжелых металлов ($CuCl_2$, $NiCl_2$)$CoCl_2$. Э. К.

78629 П. Способ регенерации благородных металлов, в частности металлов платиновой группы, из реакционных газов, образующихся при каталитическом превращении на этих металлах. Бальц, Дикман, Хеллер (Verfahren zur Wiedergewinnung von Edelmetallen, insbesondere Metallen der Platingruppe, aus den bei katalytischen Umsetzungen an solchen Metallen gebildeten Reaktionsgasen. Balz Otto, Diekmann Heinrich, Heller Richard) [Badische Anilin-& Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 938908, 9.02.56 ·

Реакционные газы, полученные при каталитич. разложении на благородных металлах (напр., окислы азота и HNO_3 из NH_3 и O_2 воздуха), пропускают при повышенной т-ре над металлич. поверхностями наполнителей, которые имеют многочисленные отверстия в стенках и выполнены преимущественно в виде колец. В качестве наполнителей применяют позолоченную проволочную ткань. В. Ш.

См. также: 78964, 79004, 80385

МИНЕРАЛЬНЫЕ СОЛИ. ОКИСЛЫ. КИСЛОТЫ. ОСНОВАНИЯ

78630. Перборат и перкарбонат натрия. Ремон (Perborate et percarbonate de sodium. Remond J.), Rev. prod. chim., 1954, **57**, № 1207, 401—404 (франц.)

Перборат Na выпускают в двух формах: более распространен тетрагидрат (**I**) $NaBO_3 \cdot 4H_2O$ или $NaBO_2 \cdot H_2O_2 \cdot 3H_2O$, менее — моногидрат (**II**) $NaBO_3 \cdot H_2O$ или $NaBO_2 \cdot H_2O_2$. Перкарбонат Na (**III**) изготавливают в виде $2Na_2CO_3 \cdot 3H_2O_2$. Содержание активного кислорода (в %): в **I** 10, **II** 15, **III** 12. Приведены данные о свойствах твердых продуктов и водн. р-ров, стабилизаторах, условиях хранения, материалах для аппаратуры и о применении для беления в текстильной пром-сти, в произ-вах воска и клея, слоновой кости, в прачечных и для выведения жирных пятен; в моющих составах; для окисления и фиксации кубовых и сернистых красителей; в гальванопластике; в органич. синтезе для получения перкислот и т. д. Г. Р.

78631. Влияние калийных руд на азотирование карбида кальция. VI. Опыты с применением калийного липарита. VII. Влияния фторида и фосфата. VIII. Азотирование смеси карбида, калийной руды и хлористого кальция. Нагаи, Канадзава, Исида (カーバイドの窒化に對するカリ鑛石添加の影響. (第6報). カリ石英粗面岩による比較實驗 (第7報). 弗化物および燐酸鹽の影響について. (第8報). カルシウムカーバイド. カリ鑛石. 鹽化石灰配合物の窒化. 永井彰一郎, 金澤孝文, 石田寛), 工業化學雜誌, Kогё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 1953, **56**, № 4, 241—242, 242—243; № 5, 321—323 (япон.)

Часть VI. 100 ч. карбида в смеси с 25 ч. липарита, содержащего 9,83% K_2O, азотировали при 900—1050° и определяли кол-ва связанного N и улетучившегося K. Результаты показали, что способность фиксировать N и ускорять р-цию азотирования в данном случае (при применении липарита) выше, чем у калийного полевого шпата.

Часть VII. Исследовано влияние добавления 3 ч. CaF_2, NaF, AlF_3 или Na_3AlF_6 на азотирование 100 ч. CaC_2 с 25—40 ч. калийного полевого шпата. CaF_2 не оказывает влияния на р-цию при 950°, а NaF, AlF_3 или Na_3AlF_6 влияет при т-ре ниже 900°. При р-ции 100 ч. CaC_2 с 30 ч. фосфорита из Ангаура при 1050° получен взрывчатый продукт, содержавший, вероятно, Ca_3P_2.

Часть VIII. CaC_2 (100 ч.) с калийным полевым шпатом (25—40 ч.) и $CaCl_2$ (2,8—9,1 ч.) азотировали при 900—950° в течение 3—4 час. При добавлении $CaCl_2$ летучесть K уменьшалась, напр., при CaC_2 100 ч., полевого шпата 40 ч. и $CaCl_2$ 9,1 ч. при 900° и 200 мин. улетучилось 4,2% K_2O. В продукте K находился в виде KCl и растворялся полностью в 2%-ном р-ре лимонной к-ты. Ионы CN^- не были обнаружены. Скорость разложения CaC_2 была почти такая же, как и без $CaCl_2$.

(Часть V см. J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Soc., 1952, **55**, 431—433 Г. Р.

78632. Лабораторный метод получения окиси магния из морского рассола и доломита для производства магнезитовых огнеупоров. Дяковская, Козарев (Лабораторен метод за получаване на магнезиев окис от морска луга и доломит за изработване на магнезитови огнеупори. Дяковска Цв., Козарев Хр.), Тежка промишленост, 1955, **4**, № 10, 45—52 (болг.)

Для получения MgO используется рассол (Р) после получения NaCl из морской воды, имеющий плотность 28—29° Be и содержащий 62—68 *г/л* SO_4^{2-} и 35—40 *г/л* Mg^{2+}. В Р добавляют конц. р-р $CaCl_2$ (с 10%-ным избытком от стехиометрич. кол-ва) для связывания SO_4^{2-}. После фильтрования получается прозрачный Р, который обрабатывается известковой водой. Осадок отстаивается, и р-р сливается через сифон. После тщательной промывки осадок высушивается при 110°, размалывается и обжигается до получения безводн. MgO. Полученный продукт содержит 2,12—0,66% CaO. Лучшие результаты (по выходу MgO) получаются при использовании вместо известкового молока, обожженного при 1000—1060° доломита. Доломит вводится в Р в виде 10%-ного молока при постоянном перемешивании. Полученная MgO помещается в графитовые тигли и обжигается при 1400—1600°. Готовый материал имеет уд. в. 3,5—3,6, что соответствует превращению MgO в периклаз. В. Р.

78633. Использование отхода извести, получаемой при производстве карбида кальция. Стивенсон (Utilisation de la chaux résiduaire du carbure de calcium Stephenson A.), Soudure et techn. connexes, 1954, **8**, № 1—2, 41—42 (франц.)

Шлам, получаемый при мокром способе произ-ва C_2H_2 из CaC_2, вначале содержит $\sim$20% $Ca(OH)_2$ и 80% воды; после обработки на фильтр-прессах — 42—45% воды, после сушки горячим воздухом — 2—3% воды. Применяется и другой метод сушки — в силосах слоями попеременно с негашенной известью, причем происходит гашение последней и выделяется теплота, благодаря чему подогрев не нужен. Отход извести используется для произ-ва цемента и штукатурки, для нейтр-ции сточных вод после травления стали, для золения кож и т. д. Шлам, получае-

XUM

мый при сухом способе произ-ва C_2H_2, не так тонок и обладает худшими связующими свойствами, чем получаемый при мокром способе. Г. Р.

78634. **Фундаментальное исследование феррита цинка. Хиракосо, Ватанабэ, Баба, Нагаи** (Fundamental studies on zinc ferrite. Hirakoso Keinosuke, Watanabe Katsuya, Baba Riichi, Nagai Tadao) Хоккайдо дайгаку когакубу киё, Mem. Fac. Engng. Hokkaido Univ., 1955, **10**, № 1, 39—57 (англ.)

Исследована система ZnO — Fe_2O_3 (в виде прокаленных при различных т-рах обжига (ТО) прессованных таблеток из смесей ZnO с Fe_2O_3) при помощи выщелачивания ее при 96° р-рами H_2SO_4, а также посредством измерения магнитных свойств и снятия рентгенограмм. Найдено, что т-ра образования феррита цинка $ZnO \cdot Fe_2O_3$ (**I**) составляет 530°. С повышением ТО кол-во извлеченного Zn уменьшается, а Fe увеличивается до ТО=800°; при ТО >800° кол-во переходящего в р-р Fe уменьшается. Избыток ZnO не влияет на выщелачивание **I**, но избыток Fe_2O_3 увеличивает растворение Zn и уменьшает растворение Fe из **I**. Для образцов с отношением $Fe_2O_3 : ZnO = 2$, начиная с ТО = 950°, γ-Fe_2O_3 растворяется в **I**, что вызывает линейное увеличение интенсивности намагничивания (ИН) вплоть до 1100°, при ТО>1200° кривая ИН сильно растет, вероятно, вследствие образования магнетита. Исследования с помощью рентгеновского спектрометра подтвердили, что в этой системе образуется лишь одно соединение — **I**. Выполнены точные измерения постоянных решетки *a*. Для $Fe_2O_3 : ZnO \leqslant 1$ *a* сохраняет постоянное значение, а в богатой Fe_2O_3 области для ТО = 1100° *a* проходит через минимум при $Fe_2O_3 : ZnO = 1{,}4$. С прибавлением Fe_2O_3 кол-во растворенного γ-Fe_2O_3 в **I** линейно увеличивается до границы твердого р-ра ($Fe_2O_3 : ZnO = 1{,}4$); с этой границей совпадает максимум ИН и минимум *a*. Уменьшение ИН для $Fe_2O_3 : ZnO > 1{,}4$ объясняется разбавлением образца избыточной α-Fe_2O_3 и уменьшением растворимости α-Fe_2O_3 в **I** с увеличением избытка Fe_2O_3. В. Ш.

78635. **О режиме и технологическом контроле при варке обожженного каолина с серной кислотой в производстве $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$. Виденов, Монев, Димитрова** (Върху режима и технологичния контрол при варката на печен каолин със сярна киселина в производството на $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$. Виденов Н., Монев Георги, Димитрова Лили), Тежка промишленост, 1955, **4**, № 9, 41—47 (болг.)

Приведены данные для получения повышенного выхода $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$: конц-ия H_2SO_4 при варке каолина 350 *г/л*; отношение $Al_2O_3 : H_2SO_4$ соответствует 87% кислоторастворимого Al_2O_3 + 4—7% избытка каолина; длительность варки 1,5 часа (выход сульфата 84—87%); процесс варки контролируется метиловым фиолетовым и заканчивается, когда индикатор дает чистосиний цвет (при конц-ии сульфата 500 *г/л* и pH 1,5). Проверка при помощи индикатора начинается через час после начала варки, повторяется каждые 15 мин. и занимает 2—3 мин. З. Б.

78636. **Извлечение урана в качестве побочного продукта при переработке фосфатов. Барр, Рач, Борлик** (Recovering uranium as by-product in phosphate processing. Barr James A., Jr, Ruch John W., Borlik Ralph F.), Rock Prod., 1955, **58**, № 10, 96, 98, 100, 102 (англ.)

Рассмотрены вопросы произ-ва уранового концентрата в США. В заводском масштабе его производят экстракцией из H_3PO_4, полученной мокрым способом из флоридского фосфорита. Ведутся также опытные работы по извлечению урана из суперфосфата и из флоридского фосфорита (так называемой «зоны выщелачивания»), содержащих повышенные кол-ва фосфата Al, а также при процессах переработки природных фосфатов. Е. Б.

78637. **Метод определения пригодности растворов мышьяковонатриевой соли при очистке газа от сернистых соединений. Гербер М. И., Теодорович В. П., Бродская, Н. И., Ипатьев В. В.** (Metoda określania właśności roztworów arsenowo-sodowych przyoczyszczaniu gazu ze związkow siarki. Gerber M. I., Teodorowicz W. P., Brodskaja H. I., Ipatiew W. W.), Gaz, woda i techn. sanit., 1954, **28**, № 1, 31—32 (польск.)

Перевод. См. РЖХим, 1954, 27693.

78638 П. **Способ получения перекиси водорода. Шмидт** (Verfahren zur Gewinnung von Wasserstoffperoxyd. Schmidt Heinrich). Пат. ФРГ, 941 543, 12.04.56

Перекись водорода получают электрохим. окислением р-ров $(NH_4)_2SO_4$, которые наряду с $(NH_4)_2SO_4$ содержат один или более других сульфатов, образующих персульфаты более растворимые, чем $(NH_4)_2S_2O_8$. Эти сульфаты вместе с соответствующим кол-вом H_2SO_4 (на 1 моль сульфата <1 моля H_2SO_4) электрохимически окисляют в персульфаты (в р-ре) и перерабатывают на H_2O_2. В. Ш.

78639 П. **Способ очистки боргидрида натрия. Гангль, Кёниг** (Verfahren zur Reinigung von Natriumborhydrid. Gangl Klara, König Josef) [Farbwerke Hoechst A.-G., vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ, 939147, 16.02.56

Для очистки сырого $NaBH_4$ (**I**), полученного из NaH р-цией с эфирами борной к-ты, экстрагируют **I** каким-либо эфиром (напр., диэтиловым) и затем отделяют эфир, содержащий примеси, от очищ. **I**. В. Ш.

78640 П. **Способ переработки получающихся в производстве растворимого стекла разбавленных щелочных калиевых и натриевых растворов** (Verfahren zur Aufarbeitung der bei der Wasserglasherstellung anfallenden Natron- und Kalidünnlaugen) [Silinwerk van Baerle & Co., G. m. b. H.), Пат. ФРГ 938965, 9.02.56

В разбавленных Na- и K-щелоках отношение щелочи к кремнекислоте доводят до величины от 1 : 1 до 1 : 1,5. Полученный р-р разлагают к-тами (лучше при нагреве). Для этого применимы жидкие к-ты или к-ты, содержащие отходящие газы плавильных и обжиговых печей. В. Ш.

78641 П. **Электрическое определение чистоты соли. Суги, Огава** (Electrical detection of purity of salt. Sugi Jiro, Ogawa Teruo) [Nippon Monopoly Corp.]. Япон. пат. 2950, 27.05.54 [Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 7, 4428 (англ.)]

Чистоту соли определяют измерением ее электрич. сопротивления и сравнением его со стандартной кривой для NaCl, содержащей различные кол-ва воды. Патентуется также аппарат. Е. Б.

78642 П. **Кристаллический борат натрия** (Crystalline sodium borate) [Borax Consolidated, Ltd.]. Англ. пат. 737925, 5.10.55

Моногидрат бората Na (**I**) производится нагреванием в присутствии бората Na (или смеси боратов Na) с молекулярным отношением $Na_2O : B_2O_3 = 0{,}4$—$0{,}7$ в закрытом сосуде при т-ре >115° до достижения равновесия или до выделения из р-ра достаточного кол-ва кристаллов **I**. Затем фильтруют и промывают продукт. Отношение 0,4—0,7 достигается путем добавок $NaBO_2$, H_3BO_3 или NaOH. Лучшие результаты получаются при молекулярном отношении $Na_2O : B_2O_3 = 0{,}52$, содержании H_2O 35% от веса исходных материалов и т-ре 170°. В. Ш.

78643 П. **Способ получения солей гидроксиламмония. Винтерсбергер, Йоккерс, Мейер** (Verfahren zur Herstellung von Hydroxylammoniumsalzen. Wintersberger Karl, Jockers Kurt, Meier Hermann) [Badische Anilin-& Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 920963, 6.12.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 24, 5624 (нем.)]

Способ получения солей гидроксиламмония каталитич. восстановлением NO водородом в кислой среде отличается

XUM

тем, что в качестве катализатора применяют сплавы Pt, не растворимые в присутствующих разб. к-тах. В частности, применяют сплавы Pt, полученные при совместном восстановлении соединений компонентов сплава в твердом виде или из р-ров (в данном случае в присутствии носителя). В качестве носителя применяют графит. Пригодными оказались сплавы Pt с Ag, Au, Ir или Pd. Г. Р.

78644 П. Способ получения гидроксиламмонийсульфата. Иоккерс, Мейер, Винтерсбергер (Verfahren zur Herstellung von Hydroxylammoniumsulfat. Jockers Kurt, Meier Hermann, Wintersberger Karl) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 921145, 6.12.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 21, 4908 (нем.)]

Способ получения гидроксиламмонийсульфата каталитич. восстановлением NO водородом в разб. H_2SO_4 отличается тем, что H_2SO_4 предварительно обрабатывают окислителями, напр. $KMnO_4$, HNO_3, H_2O_2 или $(NH_4)_2S_2O_8$. Г. Р.

78645 П. Удаление железа из растворов в виде берлинской лазури. Хюн (Entfernung von Eisen aus solches enthaltenden Lösungen in Form von Berlinerblau. Hühn Werner) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 929006, 16.06.55

В р-ры (Al-солей), содержащие Fe (в основном Fe^{3+}), вводят растворимые соли $H_4Fe(CN)_6$ при доступе воздуха. При этом Fe переводится в растворимую форму берлинской лазури. Р-р обрабатывают при повышенной т-ре адсорбентом. Пример: р-р (1000 *л*), содержащий (в *кг*) 250 $AlCl_3$ и 2,08 соли Fe^{3+} (в пересчете на Fe_2O_3) смешивают с 11 $K_4Fe(CN)_6$. Полученный р-р синего цвета короткое время кипятят с ~1 *кг* активированного угля, взмучивают еще с ~1,3 *кг* активированного угля и подвергают горячему фильтрованию. И. Л.

78646 П. Способ получения чистого кремния (Procédé de prèparation de silicium pur) [W. C. Heraeus G.m.b H.]. Франц. пат. 1094760, 24.05.55 [Chimie et industrie, 1956, **75**, № 5, 960 (франц.)]

В реакционной камере из кремнезема или карбида Si приводят во взаимодействие прошедший предварительную очистку более или менее чистый Si с тетрагалогенидами (напр., $SiCl_4$, $SiBr_4$ или SiJ_4) под давл. 0,01—10 *атм* при т-ре между 1000° и т-рой плавления Si. При этом образующиеся низшие галогениды Si разлагаются при более низкой т-ре с образованием тетрагалогенидов и чистого Si. Ю. М.

78647 П. Способ приготовления кристаллов германия. Кох (Verfahren zum Herstellen von Germaniumkristallen. Koch Werner) [LICENTIA Patent-Verwaltungs-G.m.b.H.]. Пат. ФРГ 913676, 18.06.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 24, 5620 (нем.)]

Для облегчения образования границ кристаллов (ГК) на чистую поверхность кристалла Ge наносят порошок Ge, быстро его расплавляют (электронными лучами) и посредством охлаждения с подложки кристаллизуют. Чтобы получить ГК с противоположно направленной проводимостью, по сравнению с остальным кристаллом, перед нанесением порошка Ge наносят посредством адсорбции из газовой фазы в-ва, повышающие проводимость (смесь H_2 и PH_3) или понижающие ее (смесь H_2 и GaH_3). В. Ш.

78648 П. Способ получения крупнозернистой окиси титана. Родан, Ольбан (Préparation d'oxyde de titane à gros grains. Rohden Charles de, Holbein Raymond), [Fabriques de Produits Chimiques de Thann et de Mulhouse]. Франц. пат. 1092310, 20.04.55 [Chimie et industrie, 1956, **75**, № 5, 960 (франц.)]

Р-р сернокислого Ti, полученный из ильменита и очищ. обычным способом, подвергают гидролизу, вводя этот р-р в теплую воду, кол-во которой берется бо́льшим, чем при получении пигментов. Ю. М.

78649 П. Извлечение сульфата титана из титансодержащих шлаков (Werkwyze voor het winnen van titaan in oplosbare sulfaatoorm uit slakken) [American Cyanamid Co.]. Голл. пат. 73894, 15.01.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 25, 5868 (нем.)]

Шлаки, содержащие ⩾65% TiO_2 и 1—16% Fe (в пересчете на FeO), измельчают так, что большая часть их зерен имеет размер < 74 μ и не более 30% — размер < 10 μ. Шлак разлагают 85—98%-ной H_2SO_4, взятой в 2—2,6-кратном кол-ве по весу от веса шлака. Л. Х.

78650 П. Способ очистки четыреххлористого титана. Исицука (四鹽化チタン精製法. 石塚博). Япон. пат. 971, 25.02.54 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 22, 14139 (англ.)]

Сырой $TiCl_4$ (3 *л*), содержащий 2% $VOCl_2$ и S_2Cl_2, нагревают при 136° и пропускают пары через 1 *кг* медной сетки в течение 2,5 час. При конденсации получают 2,91 *л* чистого белого $TiCl_4$. Вместо медной сетки можно применять цинковую. Г. Р.

78651 П. Получение безводного солевого расплава, содержащего хлорид двухвалентного олова, бедного окислом и оксихлоридом. Гебхард, Шраг (Process for the manufacture of an anhydrous salt melt poor in oxide and oxychloride and containing stannous chloride. Gebhardt Erich, Schrag Gerhard) [Meinecke Metallurgie G. m. b H.]. Канад. пат. 515908, 23.08.55

Для нанесения Sn-покрытий на изделия из Fe, Cu (или сплавов Fe, Cu или Zn) их без предварительной обработки погружают в расплав, состоящий из смеси двойной соли $KCl \cdot SnCl_2$(60%) с KCl или другой галлоидной солью щел., щел.-зем. металла или Zn. Такая смесь плавится при 224—600°; расплав беден окислами. Изделие выдерживают в ванне при 300—500° до получения на поверхности металла слоя диффузного Sn-покрытия. $KCl \cdot SnCl_2$ рекомендуют получать нагреванием р-ра, содержащего 112,8 *кг* $SnCl_2H_2O$ с 37,3 *кг* KCl, до получения ~132 *кг* $KCl \cdot SnCl_2$. Л. Х.

78652 П. Способ получения тиохлорида фосфора. Ватанабэ (チオ鹽化燐の製造法・渡邊市郎), [保土谷化學工業株式會社・[Ходогая Кагаку Когё Кабусики Кайся]. Япон. пат. 3319, 9.06.54 [Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 9, 6556 (англ.)]

Смесь из S_2Cl_2 54 *г* и S 32 *г* нагревают до 120—130°, добавляют по каплям 137,5 *г* PCl_3 и кипятят 1—2 часа, затем нагревают некоторое время с 8,5 *г* P, дистиллируют продукт и получают 195 *г* (выход 91%) $PSCl_3$, т. кип. 124—126°. Г. Р.

78653 П. Способ получения бромокиси фосфора. Абэ, Китакава, Исимура (オキシ臭化燐の製造法. 阿部久二, 北川兼生, 石村明), [田邊製薬株式會社・[Танабэ сэйяку кабусики кайся]. Япон. пат. 5076, 14.08.54 [Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 20, 14285 (анг.)

5 *г* $KClO_3$ обрабатывают постепенно 32 *г* PBr_3, нагревают 3 часа с обратным холодильником при 170—190°, дистиллируют продукт и получают 27,3 *г* (выход 80%) $POBr_3$, т. кип. 180—190°. Г. Р.

78654 П. Процесс для выделения вольфрама. Уэйнер (Process for recovery of tungsten values. Wainer Eugene) [Sylvania Electric Products Inc.]. Пат. США 2735748, 21.02.56

Патентуется процесс выделения W из спец. инструментальных сталей, содержащих от 6 до 30% W. Сплав нагревается при 1100—1300° в карбонизирующих условиях (т. е. с углем, в восстановительной атмосфере), пока большая часть W не превратится в карбид, затем подвергается быстрому охлаждению и обрабатывается 20—60%-ной H_2SO_4 при т-ре ~100° в течение 6—12 час., в результате чего Fe (в виде $FeSO_4$) и часть W (не в виде карбида) переходят в р-р, а карбид W осаждается в виде сильно измельченного черного порошка — шлама. Р-р отделяется, и к нему добавляют 10—30% HNO_3 по весу (в расчете на безводн. HNO_3), кипятят 2—3 часа, вследствие чего Fe переходит в состояние высшей валентности, а W образует нерастворимую H_2WO_4. Последняя осаждается, фильтруется, просушивается и смешивается со шлаком карбида.

XUM

Эта смесь подвергается обжигу при 750—850° в окислительной атмосфере, затем обработке в р-ре NaOH при 100°, благодаря чему W переходит в р-р в виде Na_2WO_4, который отделяется от нерастворимого осадка и поступает в дальнейшую переработку. Смесь шлама карбида W с H_2WO_4 может быть также обработана небольшим кол-вом конц. HNO_3, затем выпарена с NaOH, и W, перешедший в р-р, выделяется оттуда в виде паравольфрамата. Д. Т.

78655 П. Уран (Uranium) [Centre National de la Recherche Scientifique and Lab. Central des Poudres]. Австрал. пат. 166003, 1.12.55

Для получения расплавленного окисла U с высокой плотностью ($\geqslant 11$) расплавляют кислородсодержащее соединение U (любой степени окисления) в окислительной среде посредством концентрирования на нем тепловых лучей (лучи солнца или лучи от электрич. дуги высокой интенсивности). В. Ш.

78656 П. Осаждение урана из растворов карбоната щелочного металла. Фоуорд, Халперн (Precipitation of uranium from alkali metal carbonate solutions. Forward Frank A., Halpern Jack) [National Research Council]. Канад. пат. 517199, 4.10.55

Для осаждения U из водн. р-ров карбоната щел. металла в р-р, находящийся в закрытой зоне р-ции, вносят катализатор гидрогенизации и при перемешивании вводят свободный H_2 под давл. 1—34 *ат*, затем нагревают массу до 38—176°. При этом осаждается окисел U, который отделяют В. Ш.

78657 П. Способ получения фтористого водорода. Фабер (Verfahren zur Herstellung von Fluorwasserstoff. Faber Walter) [Riedel-de Haën A.-G.]. Пат. ФРГ 939867, 8.03.56

HF получают нагреванием эквимолекулярной твердой смеси плавикового шпата и конц. H_2SO_4. Смесь готовят при нормальной или слегка повышенной т-ре, измельчают (формуют) и нагревают в печи в псевдоожиженном слое. Для поддержания смеси в псевдоожиженном состоянии применяют HF (газ.). К смеси перед нагреванием добавляют инертные в-ва, напр. ангидрит. В. Ш.

78658 П. Способ получения двуокиси хлора. Ито (二酸化鹽素の製造法. 伊藤卓 爾) [日新電化株式會社. Ниссин дэнка кабусики кайся]. Япон. пат. 1978, 14.04.54. Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 2, 1292i

Р-р 0,5 *кг* $NaClO_3$ и 0,5 *кг* $MnSO_4$ в 2 *л* 50%-ной H_2SO_4 нагревают до 90°. Выход 100%-ного ClO_2 90%. Такую же ClO_2 с тем же выходом можно получить нагревая до 90° р-р 0,29 *кг* $Ca(ClO_3)_2$ и 0,89 *кг* $Mn(OH)_2$ в 2 *л* 50%-ной H_2SO_4. Г. Р.

78659 П. Способ получения двуокиси хлора. Севон, Сундман (Verfahren zur Herstellung von Chlordioxyd. Sevon Johan, Sundman Frey Viking) [Runar Mauritz Rafaelsson Örnhjelm und Lilly Elvira Sevon]. Пат. ФРГ 940893, 29.03.56

Для более полного использования хлоратов ClO_2 получают действием SO_2 на твердые (с добавлением небольшого кол-ва воды) или пастообразные хлораты или на их смесь с хлоридами. К хлоратам можно добавить в-ва, связывающие влагу (гипс, Na_2SO_4), а также инертные неорганич. (песок) или органич. разбавители для предупреждения комкования. Р-цию проводят в аппарате с мешалкой или еще лучше с устройством для измельчения. Г. Р.

78660 П. Способ охлаждения хлорных газов. Шмидт, Кольбе (Verfahren zum Kühlen von Chlorgasen. Schmidt Heinz, Kolbe Ernst) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius und Brüning]. Пат. ФРГ 937044, 29.12.55

Охлаждение хлорных газов производится при непосредственном их контакте с охлаждающей жидкостью (ОЖ) в насадочных аппаратах. В качестве материала для холодильников, в которых циркулирует ОЖ (хлорная вода), предложено использовать импрегнированный графит, обладающий высокими антикоррозионными свойствами при достаточном коэфф. теплопроводности. Одновременно предложено вводить в ОЖ электролит, содержащий ион Cl^- (водный р-р NaCl или HCl подходящей конц-ии) для смещения равновесия р-ции $Cl_2 + H_2O \rightleftarrows HCl + HOCl$ в сторону образования хлора. В. Г.

78661 П. Способ переработки руд. Мак-Кормик (Procédé de traitement des minerais. McCormick Walter R. Jr) [Titan Co Inc]. Франц. пат. 1048406, 22.12.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 15, 3479 (нем.)]

Для извлечения ценных металлов (Cu, Ni и Co) Fe-руду или Fe-содержащий концентрат растворяют в присутствии воздуха или O_2 и получают сульфатный р-р концентрата, содержащий свободную H_2SO_4 вследствие наличия избытка S в загружаемой шихте. Этот р-р выдерживают в течение 1—3 часа при 200—260°, давл. 28—42 *ат* и отделяют выпавший осадок основного сульфата Fe. Оставшийся р-р содержит ценные металлы. Исходные материалы могут применяться в виде пасты. Л. Х.

78662 П. Способ конденсации парообразных галогенидов металлов. Краус (Process for condensing vaporized metal halides. Kraus Philip B.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2718279, 20.09.55

Пары непрерывно пропускают над охлаждающей твердой поверхностью, т-ра которой достаточна для превращения в твердое состояние хотя бы части парообразного в-ва. По поверхности непрерывно движется тонкий слой жидкости, предохраняя поверхность от прилипания капель конденсата. Л. Х.

См. также: Элементарные в-ва 77823. Окислы 79005. Соли 77827, 77829, 77835

УДОБРЕНИЯ

78663. Исследования природных фосфатов различного происхождения. Различия между мягкими и твердыми природными фосфатами. Гизигер, Пульфер (Untersuchungen an Rohphosphaten verschiedener Herkunft. Beitrag zur Unterscheidungsfrage der weichen und harten Rohphosphate. Gisiger L., Pulver H.), Landwirtsch. Jahrb. Schweiz, 1955, **69**, № 8, 941—960 (нем.; рез. франц.)

Определены физ.-хим. свойства и проведены вегетационные опыты с северо-африканскими и флоридскими фосфоритами и кольскими апатитами. Установлено, что относительная растворимость (ОР) природных фосфатов (ПФ) (% P_2O_5, растворимой в 2%-ной лимонной к-те, от P_2O_5 общей) понижается при увеличении уд. веса и размера кристаллов и повышается при увеличении содержания CO_2, Mg и Na; зависимость между ОР и содержанием F не установлена. Вегетационные опыты показали, что из ПФ одинаковой тонины помола наиболее эффективен фосфорит Гафса (Тунис), далее следуют алжирский, марокканский, флоридский фосфориты; эффективность кольского апатита в 5 раз меньше, чем фосфорита Гафса. ОР в 2%-ной лимонной к-те, а также в 2%-ной муравьиной к-те, может служить критерием для определения применимости ПФ в качестве непосредственного удобрения. Предложена следующая номенклатура ПФ: ОР (при навеске 5 *г* на 500 *мл* 2%-ной лимонной к-ты) 35% и выше — мягкие; 35—25% — полутвердые; 25—15% — твердые, $<15\%$ — очень твердые. Пригодность ПФ в качестве удобрения на кислых почвах можно определять по ОР и содержанию P_2O_5 общей; эффективность последней можно принять $\sim 80\%$ при ОР 35%, 60—80% при ОР 25—35% и $\sim 50\%$ при ОР $<25\%$. Е. Б.

78664. Исследования фосфорных удобрений. Часть I. Реакции трикальцийфосфата с бисульфатами щелочных металлов. Часть II. Монокальцийтетранатрийфосфат и монокальцийтетракалийфосфат. Мохаджир, Датар (Studies on phosphate fertilizers. Part I. Reactions of tricalcium phosphate with alkali bisulphates. Part II. Monocalcium tetrasodium phosphate and monocalcium

XUM

tetrapotassium phosphate. Mohajir Akhtar, Datar D. S.), J. Indian Chem. Soc. Industr. and News Ed., 1955, **18**, № 1, 13—16; № 4, 199—202 (англ.)

I. Исследованы р-ции чистого $Ca_3(PO_4)_2$ с $RHSO_4$ (R — Na или K) при перемешивании в воде. При малом кол-ве $RHSO_4$ образуются $CaHPO_4$ и R_2HPO_4, при увеличении кол-ва $RHSO_4$ — R_2HPO_4 и RH_2PO_4. Обсуждается механизм р-ций. Предложен метод получения сложных удобрений разложением природного фосфата действием NH_4HSO_4 или $KHSO_4$, или их смеси в воде, кол-во которой регулируют так, чтобы получался сухой порошковидный продукт, содержащий P_2O_5 в цитратно- и водорастворимой формах.

II. При нагревании природного фосфата с Na_2CO_3 или K_2CO_3 (при 900°— выше т-ры плавления карбоната), NaOH (при 360—400°) и KOH (при 380—500°) получены продукты с большим содержанием усвояемой P_2O_5 в виде водорастворимого R_3PO_4 (за исключением случая применения K_2CO_3, при котором R_3PO_4 почти не образуется) и цитратнорастворимого $CaR_4(PO_4)_2$. Последний не гидролизуется и не выщелачивается водой. Оптимальные молярные соотношения для его получения: $Ca_3(PO_4)_2 : R_2CO_3 = 1 : 2$ и $Ca_3(PO_4)_2 : ROH = 1 : 4$. Е. Б.

78665. **Хлорирование природных фосфатов. Часть I. Обесфторивание. Часть II. Улетучивание фосфора. Дадапе, Рао** (Chlorination of phosphatic minerals: Part I—Defluorination. Part II—Volatilization of phosphorus. Dadape V. V., Rao M. R. A.), J. Scient. and Industr. Res., 1955, **(B—C)14**, № 11, A577—A583; A583—A586) (англ.)

I. Лабор. опыты показали, что при действии Cl_2 на природные и синтетич. фосфаты и фториды при 400—600° удаляются следующие кол-ва F (в % от начального кол-ва): 1) из желваковых фосфатов Тричинополи (измельченных и брикетированных), содержащих (в %): P_2O_5 25, F 3, SiO_2 4,4, Fe_2O_3 2,8, —3, а при добавлении к ним 15% C практически весь F; 2) из фторапатита — 19, при добавлении к нему 15% C — 40, а при 15%C+2,75% SiO_2 — практически весь F; добавление одного SiO_2 не оказывает влияния; 3) из осажденного CaF_2 или из его смеси с 40% SiO_2— 1, из его смеси с 15% C — 5,7, а из его смеси с 15%C + 40% SiO_2 — 50; 4) из плавикового шпата — на 50% меньше, чем в одинаковых условиях из CaF_2; 5) из синтетич. смеси $Ca_3(PO_4)_2 + CaF_2 + SiO_2 + C$ — аналогично смеси $CaF_2 + SiO_2 + C$; 6) из фосфатов Коссиер, содержащих (в %): P_2O_5 30,6, F 3,16, SiO_2 4,35, Fe_2O_3 1,71, и Макатеа, содержащих P_2O_5 38,5, F 2,86, SiO_2 0,39, Fe_2O_3 1,26, при 500° соответственно 75 и 35, а при 600° — 87 и 80. Обесфторивание (O) одного CaF_2 объясняется р-цией $CaF_2 + Cl_2 \rightarrow CaFCl + ClF$, а увеличение степени O в присутствии $SiO_2 + C$ — образованием SiF_4. Более легкое замещение F хлором в апатите, чем в CaF_2, объясняется структурой кристаллич. решетки апатита. Смесь $C + SiO_2$ увеличивает O, вероятно, ввиду образования $SiCl_4$.

II. При действии Cl_2 на фосфаты Тричинополи в присутствии 15% C образуется $POCl_3$; при 500° за 5 час. улетучивается ~82% P, а затем р-ция замедляется; образовавшийся $CaCl_2$ не плавится и реакционная смесь не пристает к стенкам. Она содержит часть P_2O_5 в водорастворимой форме; в холодной части реакционной трубки обнаружен красный осадок $FeCl_3 \cdot POCl_3$. Фосфаты Макатеа и Коссиер в присутствии 15% C хлорируются с достаточной скоростью только при 600°. Низкая т-ра хлорирования фосфатов Тричинополи объясняется их микроструктурой. Библ. 35 назв. Е. Б.

78666. **Исследование физического строения природных фосфатов кальция. Карбона** (Contribution à l'étude de la texture physique des phosphates naturels de chaux. Carbona F.), Ind. chim., 1956, **43**, № 463, 41—46 (франц.)

Для различных северо-африканских и флоридского фосфоритов и кольского апатита приведены: хим. состав, растворимость в нейтр. цитратном р-ре и в 2%-ных р-рах лимонной, молочной и муравьиной к-т, гранулометрич. состав, уд. общая и внешняя поверхности, плотность истинная и кажущаяся. Максим. уд. общую поверхность (22 $м^2/г$), измеренную методом адсорбции N_2 при минус 195°, имеет фосфорит Гафса, миним. (1,2 $м^2/г$) — кольский апатит. Растворимость природных фосфатов зависит не только от величины частиц и состава, но и от уд. общей поверхности. При различной степени измельчения одного и того же фосфата эта поверхность или не изменяется или изменяется очень мало. Внешняя поверхность одного и того же фосфата, измеренная методом проницаемости для воздуха, увеличивается при уменьшении величины частиц; при этом кажущаяся плотность уменьшается. Е. Б.

78667. **Экономические проблемы производства термофосфатов. Гдыня** (Ekonomiczne problemy produkcji termofosfatów. Gdynia J.), Przem. chem., 1956, **12**, № 3, 130—135 (польск.)

Приведено технико-экономич. сравнение произ-ва термофосфатов, суперфосфата и супертомасина из польских и североафриканских фосфоритов и из кольского апатита. Е. Б.

78668. **Азотные растворы. Латроп** (Nitrogen solutions. Lathrope Howard R.), Agric. Chemicals, 1956, **11**, № 3, 51—52 (англ.)

Приведены данные о применении жидких удобрений: «урана 32» — р-ра, содержащего N в форме нитрата и мочевины, без давления паров; «нитраны» — р-ра, содержащего N в форме нитрата и NH_3 (37—49% N), с давлением паров 0,07—3,4 *ати*. Г. Р.

78669. **Новое усовершенствование производства сульфата аммония, получаемого в качестве побочного продукта. Кеннавей, Вуд, Бокс** (A new development in the production of by-product ammonium sulphate. Kennaway T., Wood C. W., Box P. L.), Gas World, 1956, **143**, № 3733, suppl. 49—54, 56, 58 (англ.)

Приведены схемы, описание оборудования и технологич. режим. способа произ-ва $(NH_4)_2SO_4$ (**I**), применяемого на 3 английских з-дах производительностью 6, 25 и 40 *т/сутки*. Коксовый газ проходит барботажный или 2-ступенчатый оросительный абсорбер, где NH_3 поглощается циркулирующим р-ром, содержащим 38—40% **I** и 3% H_2SO_4; содержание H_2SO_4 в р-ре, поступающем в 1-ю и 2-ю ступени оросительного абсорбера, 1 и 12% соответственно. В выходящем р-ре поддерживают конц-ию H_2SO_4 0,8—1%. Часть этого р-ра направляется в выпарной вакуум-аппарат (медный с трубными решетками из фосфористой бронзы), из которого р-р с кристаллами отводится в солеотделитель. Кристаллы **I** отделяют на центрифуге и сушат. Г. Р.

78670. **Значение учения о фазах в производстве искусственных удобрений на примере нитрофосфата. Плюше** (De betekenis van de phasenleer voor de kunstmeststoffenindustrie toegelicht aan de bereiding van nitrofosfaat. Plusjé M. H. R. J.), Chem. weekbl., 1955, **51**, № 23, 416—419 (голл.)

Описаны равновесные фазовые диаграммы системы $CaO — P_2O_5 — N_2O_5 — H_2O$ и некоторые другие и их применение для процесса получения нитрофосфата. К. Г.

78671. **Дробление известняков для известкования почв. Блан** (La fabrication des amendements calcaires crus. Blanc E. C.), Équipem. méc., 1954, **33**, № 302, 9—11, 32 (франц.)

Дан анализ энергоемкости процессов дробления мягких и твердых известняков, предназначенных для известкования почв. Е. А.

78672 П. **Способ обогащения природного фосфата. Дейвидсон** (Process for the concentration of phosphate in rock phosphate. Davidson S.) [Fertilizers & Chemicals, Ltd]. Англ. пат. 731999, 15.06.55

Природный фосфат, содержащий кальцит, обжигают, напр. во вращающейся печи при 900—950° или в шахтной

ХИМ

печи. Обожженный материал, предпочтительно после сухого гашения, т. е. водой в стехиометрич. кол-ве для превращения CaO в $Ca(OH)_2$, подвергают сухой сепарации, напр. воздушной классификации, для отделения фосфата от CaO или $Ca(OH)_2$. Для получения более чистого фосфата воздушную классификацию можно повторить. Е. Б.

78673 П. Дикальцийфосфат (Di-calcium phosphate) [Chemical Construction Corp.]. Австрал. пат. 167122, 15.03.56

Природный фосфат разлагают H_2SO_4, взятой в кол-ве, необходимом для полного превращения $Ca_3(PO_4)_2$ в H_3PO_4 и $CaSO_4$ и растворения всех примесей, в присутствии окислителя растворимых соединений металлов. Затем отделяют $CaSO_4$, охлаждают и разбавляют H_3PO_4 водой до т-ры $\leqslant 38°$ и содержания 8—12% P_2O_5, добавляют известковое молоко до pH 2,6—3,2 и перемешивают при т-ре $\leqslant 43°$ для осаждения некоторого кол-ва дикальцийфосфата (I) и всех соединений F и прочих примесей. Осадок отфильтровывают, а к р-ру при перемешивании и т-ре $\leqslant 43°$ добавляют известковое молоко до pH 6,0—6,3 для осаждения кормового **I**, который отфильтровывают и сушат. Е. Б.

78674 П. Способ производства удобрения, состоящего в основном из дикальцийфосфата. Кудерк-де-Сен-Шаман (Procédé de fabrication d'engrais à base de phosphate bicalcique. Couderc de St Chamant Henri) [Comptoir des Phosphates de l'Afrique du-Nord]. Франц. пат. 1085999, 8.02.55 [Ind. chim., 1955, 42, № 461, 398 (франц.)]

Тонкоизмельченный природный фосфат обрабатывают в закрытом сосуде при 120—160° к-той (H_3PO_4, H_2SO_4, HNO_3 и т. п.) в таком соотношении, чтобы не менее половины $Ca_3(PO_4)_2$ перешло в $CaH_4(PO_4)_2$. Полученный продукт высушивают при т-ре ниже 150°; при этом смесь $CaH_4(PO_4)_2$ и $Ca_3(PO_4)_2$ переходит в $CaHPO_4$. Я. К.

78675 П. Способ получения плава сульфат-нитрата аммония. Шматлох (Verfahren zur Herstellung von Ammonsulfatsalpeter-Schmelzen. Schmatloch Adolf) [Ruhrchemie A.-G.]. Пат. ФРГ 936510, 15.12.55

Способ получения плава сульфат-нитрата аммония р-цией NH_3 с H_2SO_4 и HNO_3 последовательно в сатураторе (С) и нейтрализаторе (Н) с почти полным испарением воды, введенной с к-тами, отличается тем, что окончательную нейтр-цию плава, содержащего 2,5—3,5% к-ты, проводят в цилиндрич. Н с ситчатыми тарелками и паровой рубашкой. Плав поступает в Н над нижней тарелкой, а NH_3 под нижнюю тарелку; готовый плав выходит из верхней части Н с содержанием 0,1—0,2% свободной к-ты и 2—3% воды. Можно подавать NH_3 в таком кол-ве, чтобы добавленные к сульфат-нитрату аммония соли металлов осаждались в виде окисей, в частности, при добавлении сульфата Fe до появления коричневой окраски плава, по которой можно судить о ходе нейтр-ции. Емкость Н составляет от 2 до 10% емкости С, а поперечное сечение — от 3 до 5% поперечного сечения Н. Выходящий из Н избыток NH_3 и водяные пары можно пропускать через конденсатор, из которого конденсат возвращается в С. Г. Р.

78676 П. Способ опудривания гранулированных удобрений, в частности известковоаммиачной селитры. Шауб, Шматлох (Verfahren zur Einpuderung von körnigen Düngemitteln, insbesondere von Kalkammonsalpeter. Schaub Franz, Schmatloch Adolf) [Ruhrchemie A.-G.]. Пат. ФРГ 941195, 5.04.56

Опудривание гранулированных удобрений, в частности известковоаммиачной селитры, проводят в 2 приема: в конце произ-ва (напр., при охлаждении или сушке продукта) и перед отправкой продукта потребителю (напр., при упаковке в мешки). При 1-м опудривании можно применять измельченный известняк, при 2-м — инфузорную землю или, наоборот, причем можно добавлять краску. Г. Р.

78677 П. Удобрения, содержащие молибден. Стилман (Molybdenum-containing fertilizers. Stillman Albert L.) [Fuel Research Corp.]. Канад. пат. 513134, 24.05.55

К 1 т угля добавляют соединения Mo в кол-ве, соответствующем 14—85 *г* MoO_3, нерастворимую калийную руду и природный фосфат в таких кол-вах, чтобы зола после сжигания угля содержала 2—8% солей K и 3—8% фосфата, растворимых в почве. Напр., после сжигания угля с зольностью 5,5% с указанными в-вами получается удобрение, состоящее из 55 *кг* золы, 28 *г* MoO_3 и растворимых в почве 2,2 *кг* солей K и 3,3 *кг* фосфата. Г. Р.

См. также: 80365

ПЕСТИЦИДЫ

78678. Влияние инсектицидов на рост корней кукурузы. Болл (Effect of insecticides on corn root growth. Ball Harold J.), J. Econ. Entomol., 1956, 49, № 2, 230—233 (англ.)

В лабор. (на питательном р-ре (ПР) и песке) и полевых условиях испытывалось действие ГХЦГ, альдрина (I) и гептахлора (II) на рост корней кукурузы. При дозе ~1 *кг/га* ГХЦГ на ПР и песке уменьшает среднюю длину корней более чем в 2 раза, а при дозе 0,5 *кг/га* в 1,5 раза. Вес корней, выращенных на ПР, обработанном ГХЦГ в дозе 1 *кг/га* уменьшился в 3 раза. **I** и **II** в дозе 0,5 *кг/га* вызывают незначительное уменьшение длины; при дозе 1 *кг/га* длина уменьшается в 1,3 раза от обоих препаратов, а вес от **I** в ~2 и от **II** в 1,4 раза. В полевых опытах при дозе до 2 *кг/га* **I** и ГХЦГ вызывали незначительное уменьшение длины корней, а **II** слегка увеличивал ее. З. Н.

78679. Сведения о токсафене, возможности и область его применения. Мессинг (Wissenswertes über Toxaphen, Möglichkeiten und Grenzen des Einsatzes. Mässing W.), Mitt Biol. Bundesanst. Land- und Forstwirtsch., 1955, № 83, 44—48 (нем.)

Предложена одна из возможных структурных ф-л токсафена (I) и показано сходство в строении **I** и других инсектицидов группы хлорированных углеводородов. Технич. **I**, содержащий 67—68% Cl, желтоватое воскообразное в-во; т. пл. 70—95°, уд. в. ~1,6. **I** устойчив в нормальных условиях, но при воздействии сильных щелочей отщепляет HCl. **I** не растворяется в воде, в ароматич. р-рителях растворяется лучше, чем в алифатич. Острая токсичность **I** для крыс LD_{50} 40—60 *мг* на 1 *кг* живого веса, хронич. токсичность **I** не велика: при скармливании в течение 2 месяцев токсична пища, содержащая >0,12% **I**. Кумулятивным действием **I** не обладает. **I** не токсичен для пчел и диких животных, но чрезвычайно токсичен для рыб. **I** применяют на растениях, в особенности в период цветения, в борьбе с вредителями рапса, люцерны и хлопчатника, пилильщиками, тлей, колорадским и майским жуками, а также в борьбе с эктопаразитами и вшами домашнего скота. Ю. Б.

78680. Различия в скоростях обмена ГХЦГ в устойчивых и восприимчивых комнатных мухах. Оппенорт (Differences between rates of metabolism of benzene hexachloride in resistant and susceptible houseflies. Oppenoorth F. J.), Nature, 1955, 175, № 4446, 124—125 (англ.)

Методом инъекций нетоксичных кол-в α- и δ-изомеров ГХЦГ установлено существование различий в скоростях распада этих изомеров у устойчивых (УМ) к γ-ГХЦГ и ДДТ (быстрый распад) и восприимчивых (ВМ) мух (медленный распад). Распад δ-изомера в обоих случаях идет значительно медленнее, чем α-изомера. Авторы предпо-

лагают, что различие в скоростях распада γ-ГХЦГ у УМ и ВМ зависит от двух причин: а) неодинаковой природной способности мух осуществлять этот распад; б) уменьшающейся во времени скорости распада γ-ГХЦГ вследствие его токсич. действия. Полагая, что обмен ведет к детоксикации инсектицида, авторы высказывают предположение, что различие в скоростях обмена является причиной различия в устойчивости мух. Предыдущее сообщение см. РЖХимБх, 1955, 2038. А. Б.

78681. **Дальнейшее изучение химических средств борьбы с москитами на рисовых полях в Миссисипи. Матис, Элмор, Шуф** (Further studies on the chemical control of rice field mosquitoes in Mississippi. Mathis Willis, Elmore Christopher, Schoof H. F.), Mosquito News, 1955, **15**, № 3, 148—153 (англ.)

Авиаопрыскивание рисовых полей эмульсией дильдрина (**I**), проведенное в 1954 г. при норме расхода активного начала 0,56 *кг/га*, оказалось не эффективным в борьбе с москитами (*Prosophora*), тогда как в 1953 г. аналогичная обработка дала хорошие результаты. Деляночные опыты показали малую эффективность **I** в борьбе с москитами при дозе до 2,24 *кг/га*. В опытах со взрослыми женскими особями москитов *Prosophora confinnis* установлено появление резистентности у насекомых по отношению к **I**. См. также РЖХим, 1955, 46428. Ю. Б.

78682. **Использование фосфорных эфиров в борьбе с комнатными мухами в провинции Латина. Мосна, Алессандрини** (L'impiego degli esteri fosforici nella lotta contro la mosca domestica nella provincia di Latina. Mosna Ezio, Alessandrini Mario), Riv. parassitol., 1954, **15**, № 4, 543—556 (итал.; рез. англ.)

Фосфорсодержащие инсектициды диазинон (**I**) и малатион (**II**) достаточно активны для борьбы с комнатными мухами различных видов. При строгом соблюдении правил обработки кухонь, конюшен, загонов для скота и т. п. возможность интоксикации людей исключена, что подтверждается определениями холинэстеразы в крови дезинсектикаторов и лиц, работающих в помещениях, обработанных **I** или **II**. 2-кратная обработка **I** через промежутки 50—60 дней достаточна на период ~ 4 месяцев. **I** и **II** в особенности полезны против мух, устойчивых к хлорсодержащим инсектицидам. Рекомендуется для полного истребления мух пользоваться суспензией, содержащей 3% ДДТ и 0,41% **I**. Л. Я.

78683. **Борьба с комнатными мухами в помещениях для молочного скота, особенно с применением диазинона. Хансенс** (Control of house flies in dairy barns with special reference to diazionon. Hansens Elton J.), J. Econ. Entomol., 1956, **49**, № 1, 27—32 (англ.)

Для борьбы с мухами испытаны диазинон (**I**), малатион (**II**), хлортион (**III**), Байер L 13/59 (**IV**), препарат 4121 (Am. Cyanamid 4121) (**V**), дау ET-14 (0,0-диметил-0-2,4,5-трихлорфенилтиофосфат) (**VI**) и дау ET-15 (0-метил-0-2,4,5-трихлорфенилтиофосфамид) (**VII**). В-ва испытывались в виде приманок (кроме **III**) и в виде эмульсий или суспензий для остаточного опрыскивания (кроме **IV**). Наилучшие результаты показали эмульсии и суспензии **I**, остальные в-ва по своей активности (в порядке убывания) располагались следующим образом: **VI**, **V**, **III**, **VII** и **II**. Из приманок наиболее активны **I** и **IV**. Препараты для остаточного опрыскивания обладали большой широтой действия, в то время как приманки не действовали на кровососущих мух. Анализ молока, полученного от животных, живущих в обработанных **I** помещениях, показал отсутствие в нем **I** и антихолинэстеразной активности; вкус не изменился. З. Н.

78684. **Опыты с фосфорорганическими инсектицидами для борьбы с мухами. Джонсон, Лангфорд, Лалл** (Tests with organic phosphorus insecticides for fly control. Johnson Warren T., Langford S., Lall Bankey S.), J. Econ. Entomol., 1956, **49**, № 1, 77—80 (англ.)

Для борьбы с мухами в коровниках, конюшнях, птичниках и т. п. испытаны малатион (I), хлортион (II), диазинон (III), пиразинон (IV), препарат 4124 (Am. cyanamid 4134) (V) и Байер L 13/59 (VI) в виде эмульсий (Э) и суспензий (С) с добавлением сахара или без него. При опрыскивании стен и потолков наиболее активными были Э и С, содержащие 12% сахара и (в скобках указана смертность мух в % через 1, 2, 3, 4 и 20 час. после обработки) по 1% VI — в виде водн. р-ра — (31, 85, 94, 100, 100), **III** (16, 52, 94, 100, 100), **V** (18, 61, 84, 93, 100) или **I** (7—9, 58—63, 75—78, 85—86, 98—99). Эти препараты были испытаны через 17 недель после их приготовления. **II** через 3 часа давал смертность 14, а через 20 час.— 98%. Наименее активен **IV** (через 4 часа 12 и через 20 час. 64%). Наибольшей длительностью действия обладали **III** (40 дней) и **I** (23 дня). В виде сухих и влажных сахарных приманок, содержащих 12% сахара и 0,4% инсектицида, все в-ва были высоко эффективны при регулярном опрыскивании помещений дважды в неделю. Длительное хранение препаратов не вызывает уменьшения активности, кроме **I**, который через 14 месяцев хранения вызвал при 20-часовой выдержке смертность мух 77% и обладал запахом H_2S. См. также РЖХим, 1955, 26680. З. Н.

78685. **Пиретрум. Иззад-Дин Фаррадж** نبات العاقر قرحا (البيرثرم) عز الدين فراج رسالة الكيمياء Рисалатул-Кимия, Risalatul-Kimia, 1955, **3**, № 3-4 168—175 (араб.)

78686. **Эффективность синергизированных препаратов пиретрина и аллетрина для опрыскивания против комаров. Фейлс, Боденстейн** (Effectiveness of synergized allethrin and pyrethrum sprays against mosquitoes. Fales J. H., Bodenstein O. F.), J. Econ. Entomol., 1956, **49**, № 2, 156—158 (англ.)

На синергич. действие (СД) с аллетрином (**I**) и пиретринами (**II**) против комаров *Aedes aegypti* (L.) и *Anopheles quadrimaculatus* Say испытаны пиперонилбутоксид (**III**), сульфоксид (**IV**), *н*-пропилизоме (**V**) и МСК-264 (**VI**). Наибольшее СД оказывали **III** и **IV**, несколько менее активен **V**. СД не проявлял **VI**. СД на **I** и **II** было одинаковым и в случае **III** (0,198 *мг* **III** на 0,033 *мг* **II** или 1,584 *мг* **III** на 0,264 *мг* **I**) смертность взрослых самок *A. aegypti* по сравнению с контролем увеличивалась вдвое, а взрослых самцов обоих видов и самок анофелес почти в 1,5 раза. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1955, 9874. З. Н.

78687. **Продолжение лабораторных опытов по борьбе с проволочником. Кьюлаш** (Further laboratory tests for wireworm control. Kulash Walter M.), J. Econ. Entomol., 1956, **49**, № 1, 65—67 (англ.)

Для борьбы с проволочником *Melanotus communis* Gyll. испытаны путем обработки семян или внесения в почву 25%-ный смачивающийся порошок (СП) 2,4-динитрофторбензола (**I**), дуст (**II**), содержащий 0,08% пиретрума и 1,1% пиперонилбутоксида, СП (**III**), содержащий 12,5% дильдрина (**IV**) и 56,25% тирама (**V**), СП (**VI**), содержащий 14% линдана и 56% **V**, 5%-ные препараты альдрина (**VII**), хлордана (**VIII**), **IV** и гептахлора (**IX**) на цитрусовой пульпе в виде дустов с величиной частиц 50—100 меш и 18,5%-ный концентрат эмульсии эндрина (**X**). При обработке почвы наибольшая смертность проволочника получена с **III** при норме расхода **IV** ~4 *кг/га*. Следующими в порядке снижения эффективности были (в скобках указаны нормы расхода в *кг/га*) **IX** (5), **X** (1), **VI** (2), **VII** (5). При обработке семян (1,5 *г* на 100 *г* семян) хорошие результаты показали **VII**, **VIII** и **IX**, а также **I**, **II** и **X**. Все инсектициды при внесении в почву уменьшали всхожесть семян (приведены препарат и % прорастания): **I** 36, **VI** 84, **III** 88, **X** 88, **VII** 92, **VIII** 96, **IV** 96, **IX** 96, контроль 100. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1955, 46425. З. Н.

ХИМ

78688. Дальнейшие наблюдения по борьбе с тлей на грецком орехе. Микелбакер (Further observations on the control of the walnut aphid. Michelbacher A. E.), J. Econ. Entomol., 1955, **48**, № 5, 504-509 (англ.)

В борьбе с тлей *Chromaphis juglandicola* (Kltb.) на грецком орехе изучены малатион, никотин, систокс (I) и шрадан (II). Прекрасные результаты дали I и II. При обработке в мае II в дозе 2,24 *кг/га* на деревьях практически не было тлей даже в сентябре месяце. I в дозе 0,56 *кг/га* дал несколько худшие результаты. Обработку II нужно проводить пока листья молодые. I повреждает листья и поэтому обработку им не следует проводить до полного распускания листьев. При хим. обработках грецкого ореха необходимо учитывать роль естественных врагов тлей, играющих важную роль в регулировании их численности. См. также РЖХим, 1955, 4114. Ю. Ф.

78689. Обмен гексахлорциклогексана и его количественное определение. Асперен, Оппенорт (Kwantitatieve bepaling en stofwisseling van hexachlorocyclohexaan. Asperen K. van, Oppenoorth F. J.), Chem. weekbl., 1954, **50**, № 20, 353—356 (голл.).

Количественное определение ГХЦГ проведено по способу, предложенному Рейтом (РЖХим, 1955, 32124). При кол-ве материала, большем 1 *г*, его сушат, растирая с безводн. Na_2SO_4, извлекают $CHCl_3$ и определяют ГХЦГ в плотном остатке экстракта, применяя Zn-пыль для восстановления ГХЦГ в C_6H_6, выход при определении γ-изомера 86% и, принимая последний за 100, выход β-изомера составил 98, δ-изомера 95, α-изомера 100. Применение для анализа гранулированного Zn значительно понизило выходы. В организме мыши и домашней мухи ГХЦГ быстро разрушался. После подкожного введения мыши 1 *мг* γ-изомера, содержание его в теле мыши убывало равномерно по 230 μ*г* в день; ГХЦГ, введенный мухам, исчезал из организма через 24 часа. К. Г.

78690. Колориметрическое и радиометрическое определение ДДТ и его метаболитов в устойчивых комнатных мухах. Перри, Дженсен, Пирс (Colorimetric and radiometric determinations of DDT and its metabolites in resistant houseflies. Perry A. S., Jensen J. A., Pearce G. W.), J. Agric. and Food Chem., 1955, **3**, № 12, 1008—101! (англ.)

Изучены продукты разложения ДДТ (меченного C^{14}) в семи разновидностях комнатных мух, устойчивых к ДДТ. Показано, что единственным продуктом метаболизма ДДТ, получающимся в значительных кол-вах, является ДДЭ. Для опыта применяли 20—50 мух 3—4-дневного возраста, которым после анестезии CO_2 вводили в область грудной клетки 11—13γ-ДДТ в 1 *мл* бензольного р-ра. После обработки мух помещали в стаканы на 400 *мл* и снабжали их питанием и водой. Через 9—10 дней после обработки инсектицидом мух растирали в ступке, помещали в аппарат Сокслета и экстрагировали 24 часа. Стаканы, содержащие экскременты, споласкивали эфиром. Общий экстракт анализировали на содержание ДДТ и ДДЭ по методу Шехтера и Галлера, а также радиометрич. (ДДТ). Отношение ДДЭ к ДДТ возрастает с течением времени. См. также РЖХим, 1956, 58688. Л. В.

78691. Определение паратиона в оливковом масле. Рамос (Determinazione del parathion nell'olio d'oliva. Ramos Virgilio P.), Olivicoltura, 1955, **10**, № 8, 7—10 (итал.)

Для определения паратиона (I) в оливковом масле использован видоизмененный метод Аверелла и Норриса (Averell P. R., Norris M. V., Analyt. Chem., 1948, **20**, 753—756). 20 *г* масла из сливок, промытых предварительно бензином (экстракция материала проведена также бензином), растворяют в 100 *мл н*-гексана и экстрагируют 300 *мл* ацетонитрила (порциями по 75 *мл* по 3 мин.). Р-ритель удаляют на водяной бане, остаток промывают спиртом, I восстанавливают Zn по методу Аверелла и Норриса, зделяют на две части по 25 *мл*, далее поступают по методу Аверелла и Норриса: диазотируют $NaNO_2$, удаляют избыток $NaNO_2$ сульфаматом аммония, добавляют дигидрохлорид N-(1-нафтил)-этилендиамина, фотоколориметрируют или спектрофотометрируют при 555 $m\mu$ и вводят эксперим. поправку. Л. Я.

78692. Исследование органических фунгицидов. X. Накопление пировиноградной кислоты и ее связь с явлением инверсии роста, происходящим под действием диметилдитиокарбамата натрия. Сейпестейн, Керк (Investigations on organic fungicides. X. Pyruvic acid accumulation and its relation to the phenomenon of inversion growth as effected by sodium dimethyldithiocarbamate. Sijpesteijn A. Kaars, Kerk G. J. M. van der), Biochim. et biophys. acta, 1956, **19**, № 2, 280—288 (англ.; рез. нем., франц.)

В опытах использовались споры и мицелий *Penicillium italicum* и *Aspergillus niger*, выращенные на агаровой среде или в жидкой среде при глубинном росте. Добавление диметилдитиокарбамата Na (I) в конц-ии 0,2—100 *мг/л* вызывало накопление пировиноградной к-ты (II). Максимум накопления наступал при конц-иях I, вызывающих инверсию роста. По мнению авторов, имеется близкое соотношение между фактором, ведущим к накоплению II, и инверсией роста. Предполагается, что это накопление обусловливается вмешательством I в коферментную функцию в пировиноградном цикле. Сообщение IX см. РЖХим, 1955, 24173. Е. А.

78693. Испытания фунгицидов для борьбы с пятнами сока на сосновых сеянцах. II. Полевые опыты. Гибсон (Trials of fungicides for the control of damping-off in pine seedlings. II-Field trials. Gibson I. A. S.) E. Afric. Agric. J., 1956, **21**, № 3, 165—166 (англ.)

Фунгициды, отобранные в результате опытов в теплицах (см. сообщение I, РЖХим, 1956, 36504): дитан Z = 78 (I), переноке (II), 63%-ный тирам (III), фелам (IV), лейтозол в (V) и краг 658(VI), испытывались в полевых условиях. Активность всех препаратов очень сильно зависела от т-ры, влажности, состояния почвы и т. п. I и II давали в зависимости от этих условий самые различные результаты, III был почти неактивен, но фитотоксичен. VI наряду с высокой активностью против заболевания был высоко фитотоксичен, а IV и V в некоторых опытах слабо, а в других не активны. З. Н.

78694. Опыты по инактивации гербицидов адсорбцией их на угле. Хольц, Блашик (Versuche zur Inaktivierung wuchsstoffhaltiger Herbizide durch Adsorption an Kohle. Holz W., Blaszyk P.), Angew. Bot., 1956, **30**, № 1-2, 45—52 (нем.)

Проверен метод предпосадочного покрытия семян моркови (М), гороха (Г), салата (С), шпината (Ш), бобов (Б), сахарной свеклы (СС), лука (Л), клевера (К) и льна (ЛН) слоем активированного угля с целью предохранения семян и всходов от токсич. действия эфиров 2,4-Д и изопропил-N-3-хлорфенилкарбамата. Полное подавление всхожести или сильные повреждения всходов наблюдались в случае Б, Ш, Л, М, СС, С, К. Только Г и ЛН оказались устойчивыми в условиях обработки. Метод инактивации гербицидов с помощью адсорбции их углем в том виде, как он предложен Ортом (РЖХим, 1955, 21710), не может быть рекомендован для практики. Ю. Б.

78695. Опыты по промывке сосудов и насосов, загрязненных 2,4-Д. Чиферри (Prove circa il lavaggio di recipienti e pompe contaminati con il 2,4-D. Ciferri Orio), Notiz. malatt. piante, 1956, № 34, 3-11 (итал.)

Для полного удаления остатков 2,4-Д из сосудов, содержавших р-ры или суспензии 2,4-Д в форме Na-соли или этилового эфира, рекомендуются 2-кратные промывки 5%-ным р-ром соды, 2,5%-ным кипящим р-ром NaOH и водой. В случае использования циклогексиламиновой соли 2,4-Д промывать загрязненные сосуды следует бензином или керосином, а затем водой. Л. Я.

78696 К. Проблемы борьбы с вредителями растений. Успехи сельскохозяйственной науки (вып. 11). Ред. Галецкая, Кмитовая (Zagadnienia zwalczania szkodników roślin. Postępy nauki rolniczej. Z. 11. Red. Całecka Barbara, Kmitowa Krystyna. Warszawa, Panstw. Wydawn. Roln. i Leśne, 1954, 230 s., il., 24.70 zł.) (польск.)

78697 Д. Химия мышьяка в почве. Томас (Chemistry of soil arsenic. Thomas James Richard. Doct. diss., State College Washington, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 12, 2379—2380 (англ.)

Проведены опыты с целью идентификации As-соединений, заражающих почву при опрыскивании плодовых деревьев, и определения факторов, влияющих на растворимость и распределение As в почвах. As проникает в почву на большую глубину, чем это может быть вследствие культивации. Движение As зависит от природы катиона; глубина проникновения увеличивается по ряду H<Ca<Na. Наклон кривых pH — растворимость для загрязненных As почв и для почв с добавками H_3AsO_4, $Ca_3(AsO_4)_2$ и $Pb_3(AsO_4)_2$ одинаков. Нагревание почвы увеличивает растворимость остаточного As в лимонной к-те. Максимумы растворимости наблюдаются после нагревания до 320, 600 и 780°. Такой эффект имеет место и в случае введения в почву $Pb_3(AsO_4)_2$. As в почве содержится, вероятно, в виде Fe(Al), Pb-арсенатного комплекса. Растворимость почвенного As возрастает с увеличением pH. Небольшие конц-ии $CaCl_2$ и NaCl снижают растворимость. Л. Х.

78698 П. Обработка гексахлорциклогексана. Доналдсон, Хетрик (Treatment of benzene hexachloride. Donaldson William T., Hetrick James C.) [Ethyl Corp.]. Пат. США 2729684, 3.01.56

Для разделения смеси изомеров ГХЦГ, получающейся при хлорировании C_6H_6 (в % α 65, β 8, γ 13, δ 10 и ε 1) и выделения γ-изомера ГХЦГ применена кристаллизация из C_6H_6 путем концентрирования последнего и добавления к нему осаждающих р-рителей (петр. эфир (**I**), другие легкие углеводородные фракции, фенолы, крезолы и т. д.), с последующей перекристаллизацией из низших спиртов, напр. метанола. Пример: C_6H_6 хлорировали при 40° и при актиничном освещении, отношение $C_6H_6 : Cl_2$ = = 7 : 1. После достаточной для полного введения Cl_2 в р-цию выдержки получался 17%-ный р-р (по весу) ГХЦГ. Затем C_6H_6 упаривали до соотношения ГХЦГ : C_6H_6 = = 1,8 : 1, причем выкристаллизовывалось и отделялось от р-рителя центрифугированием 48,7% первоначального кол-ва ГХЦГ. В осадке содержались в основном α- и β-изомеры. Фильтрат упаривали до отношения ГХЦГ : : C_6H_6 = 3,1 : 1. В этот упаренный р-р добавляли 21 вес. ч. **I** и после кристаллизации при 30° отделяли 0,315 вес. ч. осадка, содержащего 80% γ-изомера ГХЦГ. Осадок растворяли при 65° в метаноле (3 вес. ч.) и охлаждали до 30°. Выпавшая масса представляла собой 96%-ный γ-ГХЦГ, выход 90%. Увеличивая конц-ию ГХЦГ в р-ре перед осаждением и кол-во **I** для осаждения, можно повысить общий выход ГХЦГ. З. Н.

78699 П. Способ обработки сырого гексахлорциклогексана для обогащения его γ-изомером. Берл, Смит, Гриском (Process of treating crude benzene hexachloride to derive therefrom a product having enhanced gamma isomer content. Berl Leo, Smith William Frederick, Griscom Richard William) [Tennessee Products and Chemical Corp.]. Пат. США 2718531, 20.09.55

Гексахлорциклогексан (**I**) обогащают обработкой его по циклич. методу р-рителем, в котором γ-изомер растворим больше, чем α- и β-изомеры. **I** извлекают р-рителем (низший насыщ. алифатич. спирт или низший насыщ. алифатич. простой эфир с т. кип. ~54—120°) при т-ре, близкой к т-ре кипения. Уже в начале обработки неочищ. **I** р-рителем последний практически насыщается α-изомером, хотя все еще обладает заметной способностью растворения γ-изомера; осадок разрыхляется, что способствует дальнейшему действию р-рителя. Охлаждение смеси р-рителя и нерастворимого остатка благоприятствует отделению р-рителя, который применяют в кол-ве, недостаточном для растворения всего γ-изомера. По отделении от нерастворившегося остатка р-р концентрируют так, что остается значительная часть неиспаренной жидкости, и из конц. р-ра выделяются кристаллы **I**, обогащенного γ-изомером. Нерастворенный остаток экстрагируют относительно свежей порцией р-рителя, после чего используют этот обогащенный р-р для обработки (извлечения) свежей порции неочищ. **I**. В. У.

78700 П. Бензил-*три*-(диалкиламино)-фосфонийгалоидиды. Дай (Benzyltris (dialkylamino) phosphonium halides. Dye William T., Jr) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2730547, 10.01.56

Соединения общей ф-лы $R'R''C_6H_3—CH_2—P(NY_2)_3X$ (**I**) где R' и R'' = H, Cl, Br или $C_1—C_{18}$-алкил, Y = $C_1—C_4$-алкил, а X = Cl или Br, обладающие инсектицидными и гербицидными свойствами, получают взаимодействием соответствующих гексаалкилтриамида фосфористой к-ты и бензилхлорида или -бромида по р-ции $R'R''C_6H_3—$ $—CH_2X + P(NY_2)_3 \rightarrow$ **I** путем простого смешения реагентов в инертном р-рителе (**II**-диоксан) или без него при обычной или повышенной т-ре. Пример 1: смесь 40,7 *г* гексаметилтриамида фосфористой к-ты (**III**), 31,6 *г* свежеперегнанного хлористого бензила и 150 *мл* высушенного над Na **II** кипятят с перемешиванием 2,5 часа, охлаждают, добавляют 500 *мл* **II** и фильтруют. После промывки **II** осадок растворяют в $CHCl_3$ и переосаждают горячим **II**. Выход **I**, где R' = R'' = H, Y = CH_3 и X = Cl (**IV**), 33 *г*, т. пл. 209—210°. Аналогично из такого же кол-ва **III** получены следующие **I** (приведены R' и R'', т-ра плавления и выход в *г*): H, 2-Cl (**V**), 233,5°, 60; H, 4-Cl (**VI**), 211—212°, 46. Пример 2: 24,7 *г* гексаэтилтриамида фосфористой к-ты, 29,2 *г* 3,4-дихлорбензилхлорида (**VII**) и 100 *мл* **II** кипятили 5 час. и оставляли на ночь. Осадок отфильтровывали, промывали **II** и эфиром и дважды перекристаллизовывали из **II** и эфира, выход **I**, где R' = 3-Cl, R'' = 4-Cl, Y = C_2H_5 и X = Cl 22,5 *г*, т. пл. 145—160°. Аналогично получен (время кристаллизации 3 недели) **I**, где R' = 2-Cl, R'' = = 4-Cl, Y = CH_3 и X = Cl (**VIII**), т. пл. 203—209°. Пример 3: 34,1 *г* **VII** смешивали с 25,4 *г* **III** и по каплям приливали в нагретую на бане до 120° колбу, нагревали еще 15 мин., охлаждали до 100° и приливали 50 *мл* **II**. В осадке 40 *г* **I**, где R' = 3-Cl, R'' = 4-Cl, Y = CH_3 и X = Cl (**IX**), т. пл. 240—242°. Пример 4: Смесь додецилбензилхлорида (**X**) и **III** (по 0,33 моля) нагревали в атмосфере N_2 до 120°; т-ра самопроизвольно повышалась до 170°, затем смесь охлаждали до 135—140° и выдерживали 1 час; получали относительно чистый **I**, где R' = H, а R'' = *x*-додецил (**XI**). Аналогично получали **I**, где R' = = додецил, R'' = CH_3, Y = CH_3 и X = Cl (**XII**). Испытана физиологич. активность полученных в-в. Небольшое кол-во **XI** растворяли в небольшом кол-ве ацетона, добавляли эмульгатор твин-20 и разбавляли водой до желаемой конц-ии **XI**. Полученную эмульсию испытывали против нематод *Panagrellus redivivis*. Получены следующие результаты (приведены смертность нематод через 10, 30 и 60 мин. и через 24 часа при конц-иях **XI** 0,1 и 0,01%): 85,20; 90,50; 99,75; 100,100. Смертность в контроле отсутствовала. Испытания **XII** против этой же нематоды дали аналогичные результаты. Для испытаний на гербицидную активность готовили эмульсию **IV** (эмульгировали в воде р-р **IV** в циклогексаноне с эмульгатором — смесью полиалкиленовых производных и алкилбензолсульфоната). Бобы, опрыснутые 0,1 и 0,3%-ными эмульсиями, через 1 неделю были убиты и полностью дефолиированы, кукуруза, опрыснутая 0,1%-ной эмульсией, имела высушенную ли-

ХИМ

ству, а 0,3%-ной — различные повреждения. Действие в-в на прорастание семян огурцов было следующим (приведены соединение в конц-ии 100 *мг/кг* и процент роста): **IV** 29, **V** 13, **VI** 24, **VIII** 13 и **IX** 9. В аналогичных опытах гексаалкилтриамиды фосфористой к-ты не проявляли гербицидных свойств: гекса-*н*-бутилтриамид 73, гексаэтилтриамид 73, диэтил-N-диметилфосфамид 104. Кроме указанных получены аналогичные соединения из 3-хлор-, 2-, 3- и 4-бром-, 2,3-дихлор-, 3,5-дибром-, 2,4-дибром-, 2-хлор-3-бром-, 2-хлор-5-бром-, 2-метил-4-хлор-, 2-,3- и 4-амил-, 4-гексил-, 2-гептил-, 4-(2-этилгексил)-, нонил-(тример пропилена), 2-*н*-децил-, 2-, 3- и 4-додецил-, тетрадецил-, тридецил-, 2-, 3- и 4-*н*-октадецилбензилхлоридов, 4-бром-, 4-хлор-, 2,4-дибром-, 2-, 3- и 4-этил-, 3-*н*-октил-, 4-додецил-2-метилбензилбромидов и гекса-*н*-пропил-, гексаизопропил- и гекса-*н*-бутилтриамидов фосфористой к-ты. З. Н.

78701 П. Способ получения смеси фосфорорганических соединений, в которой основными компонентами являются октаметилтетрамиды пирофосфорной кислоты. Ч е м б е р с, П я н к а (Fremgangsmadde til fremstilling af en blanding af organiske, phosphorholdige forbindelser, i hvilken bis-(bis-dialkylamino)-phosphinsyreanhydrider er de vaesentlige bestanddele. C h a m b e r s V i c t o r H o r a c e, P i a n k a M a x) [The Murphy Chemical Co., Ltd]. Дат. пат. 79071, 4.04.55

Способ состоит в том, что на 2 молекулы *бис*-диалкиламида галоидфосфорной к-ты (алкилы содержат 1—5 С-атомов), напр. на бис-диметиламид галоидфосфорной к-ты, в органич р-рителе при 70—200° действуют 2 *экв* МОН (М — щел. металл) или другого соединения, способного образовать свободные OH^- в высокой конц-ии, причем во время р-ции непрерывно удаляют воду. Пример: 84 вес. ч. тонкоразмолотого NaOH чистотой 95,5% кипятят 4 час. с 1260 ч. толуола (**I**), непрерывно отделяя воду от конденсирующегося **I**, затем, добавив 340 ч. *бис*-диметиламида хлорфосфорной к-ты, продолжают нагревание на масляной бане $5^3/_4$ часа, непрерывно отделяя воду, после охлаждения фильтруют от NaCl и отгоняют **I** под давл. 75 *мм* рт. ст., поднимая т-ру до 115°, в остатке смесь, содержащая главным образом октаметилтетрамид пирофосфорной к-ты (**II**); сравнение инсектицидности сырого продукта р-ции и чистого препарата показало, что выход **II** равен 64%. К. Г.

78702 П. Способ получения 2-диметиламиноэтил-4-циклогексилциклогексанона или его солей, обладающих фунгицидным действием. В а л ь т е р (Förfarande för framställning av 2-dimetylaminometyl-4-cyklohexylcyklohexanon och ett salt av denna med fungicid verkan. W a l t e r M.) [F. Hoffmann-La Roche & Co. Akt.-Ges.]. Швед. пат. 151613, 27.09.55

4-Циклогексилциклогексанон обрабатывают формальдегидом (или его полимером) и диметиламином (или его солью). Образующийся 2-диметиламинометил-4-циклогексилциклогексанон в случае надобности превращают в соответствующую соль. Б. Ф.

78703 П. Эфиры жирных тиоцианкислот и циангидринов метилалкилкетонов и содержащие их инсектицидные составы (Thocyano fatty acid esters of cyanhydrins of methyl alkyl ketones and insecticidal compositions containing same) [Cilag, Ltd]. Англ. пат. 718780, 17.11.54

Соединения ф-лы $CH_3CR(CN)OCOC_nH_{2n}SCN$ (R — алкил с 1—5 атомами С, n = 1—5) получают р-цией хлорангидрида жирной галоидзамещ. к-ты (или самой галоидзамещ. к-ты или другого ее реакционноспособного производного) с циангидрином метилалкилкетона в присутствии пиридина и инертного р-рителя. Образующийся галоидэфир обрабатывают KSCN или NH_4SCN. Указанным методом получены эфиры циангидрина ацетона с хлор- или тиоцианuксусной к-тами. Приведены р-ции галоидангидридов α- и β-галоидпропионовых и α-галоидмасляной к-т с циангидринами метилэтилкетона, метил-*н*-пропилкетона, метилизопропилкетона, метил-*н*-бутилкетона, метилизобутилкетона и метил-*н*-амилкетона. И. Ш.

78704 П. Гермицидные дифенилметановые соединения. Ш е т т и, М о д е л ь (Germicidal diphenyl methane compounds. S c h e t t y G u i d o, M o d e l E r n s t) [J. R. Geigy A. G.]. Пат. США 2730554, 10.01.56

Соединения общей ф-лы (**I**), где X — галоид, У — галоид, Н или CF_3-группа, получаемые конденсацией соответствующих фенолов, у которых свободны 2- и 6-положения, с формальдегидом (**II**) или в-вами, выделяющими **II**, обладают сильной гермицидной активностью и большой широтой действия. В качестве фенолов применяют 3,4-дихлор- (**III**), 3,4,5-трихлор- (**IV**), 3,4-дибром-, 3-хлор-4-бром-, 3-бром-4-хлор- и, в особенности, 3-трифторметил-4-хлорфенол (**V**). В противоположность галоидированным 2,2′-диоксидифенилметанам, не имеющим свободного *о*-положения, **I** обладают большей активностью и широтой действия и действуют на некоторые грамотрицательные бактерии. **I** представляют собой белые кристаллич. в-ва, мало растворимые в воде, но хорошо — в органич. р-рителях. Соли **I** с одним атомом щел. металла плохо, а с двумя — хорошо растворяются в воде. Для дезинфекции применяют **I** в виде р-ров в воде и органич. р-рителях, в виде дисперсий, а также мыл, кремов и т. д. Пример 1. 16,3 ч. **III** растворяли в 16 ч. CH_3OH и прибавляли к 250 ч. 80%-ной H_2SO_4 при 0—5°, затем при этой же т-ре — 1,5 ч. **II** (в виде формалина). Через 24 часа смесь выливали на лед, осадок отделяли, промывали водой и очищали переосаждением из щел. р-ра и дважды кристаллизацией из бензола; получен *бис*-(2-окси-4,5-дихлор)-метан, т. пл. 194—196°. Пример 2. 16,3 ч. **III** растворяли в 65 ч. лед. CH_3COOH и медленно добавляли при 0—5° к 160 ч. 93%-ной H_2SO_4. Затем к полученному р-ру добавляли 1,5 ч. **II** и перемешивали 16 час. при 5—10°. Далее обрабатывали, как в примере 1. Вместо 16,3 ч. **III** можно брать 19,8 ч. **IV**, получая при этом *бис*-(2-окси-4,5,6-трихлор)-метан, т. пл. 198—200°. Пример 3. Из 19,7 ч. **V**, 200 ч. 93%-ной H_2SO_4 и 4,1 ч. 37%-ного **II** получили *бис*-(2-окси-4-трифторметил-5-хлор)-метан, т. пл. 181—182°. Бактерицидная активность **I** испытывалась по стандартной методике путем сравнения интенсивности помутнения суспензии микроорганизмов в присутствии гермицида. Миним. бактерицидная конц-ия $1 \cdot 10^{-6}$ моля. З. Н.

78705 П. Пестицидные составы и их применение. Н ь ю к а м е р (Pesticidal compositions and their use. N e w c o m e r J a c k S.) [The Pennsylvania Salt Manufacturing Co.]. Пат. США 2731381, 17.01.56

Для борьбы с микроорганизмами применено соединение общей ф-лы R′—CO—C(X)=CH—CO—R″ (**I**), где X — Cl или Br, R′ и R″ — фенильные дифенильные, терфенильные или нафтильные радикалы, которые могут иметь до 3 заместителей (Cl, Br, C_1 — C_5-алкилы). **I** получаются при конденсации по Фриделю — Крафтсу соответствующего арильного в-ва с дигалоидангидридом галоидфумаровой к-ты с $AlCl_3$ в качестве катализатора (указаны также $AlBr_3$, $ZrCl_2$, HF, BF_3, $BeCl_2$, $ZnCl_2$, BCl_3, PF_5, AsF_3, $TiCl_4$, SbF_5 и $SnCl_2$). Пример: 187,5 *г* дихлорангидрида хлорфумаровой к-ты добавлялись в течение 1 часа при 20—22° к смеси 1700 *мл* C_6H_6 и 398 *г* $AlCl_3$. Через 1,5 часа после прибавления всего C_6H_6 смесь выливалась на лед, бензольный слой сушился и упаривался. Выпадал 1,4-дифенил-2-хлорбутен-2-дион-1,4 (**II**), выход 110 *г*, т. пл. 73—74°. Были получены также следующие 1,4-дифенил-бутен-2-дионы-1,4: 2,3-дихлор-; 2,3-дибром-, 2-окси-, 2-ацетокси-, 2-амино-, 2-диэтиламино-, 2-N-пиперидил-, 2-N-фениламино-, 2-*n*-хлор-N-фениламино-, 2-хлор-3-амино и 2-хлор-3-диэтиламино. Фунгицидная активность полученных соединений испытывалась на грибках *Sclerotinia fru-*

cticola и *Glomerella oingulata.* II полностью подавлял развитие спор этих грибков при конц-ии действующего начала в водн. эмульсии 0,001%. Остальные соединения неэффективны даже в конц-ии 0,1%. 1,4-дифенилбутен-2-дион-1,4 эффективен в конц-ии 0,01%, что совпадает с эффективной конц-ией хлоранила. II в конц-ии 0,1—1% может применяться для предохранения от грибков семян растений, а также текстиля. З. Н.

См. также: Инсектициды: производство 78110, 79244—79250; токсикология 23849Бх, 23951Бх. Бактерициды и фунгициды: анализ 78535, 78538, 78542; антисептики 79474; обеззараживание воды 78952; краски 79665, 79673; консервир. древесины 78731, 79734, 79736; консервир. пищи 80107, 80109, 80130, 80133, 80136, 80155, 80156. Регуляторы роста: синтез 78191; 23284Бх, 23305Бх; анализ 23281Бх, 23282Бх, 23285Бх; действие на растения 23283Бх, 23288Бх, 23289Бх; обзор 23286Бх; механизм действия 23280Бх

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДСТВА. ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ. ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА

78706. О применении магния в гальванических элементах. Кузьмин Л. Л., Фара П. П., Тр. Ивановск. хим.-технол. ин-та, 1956, вып. 5, 115—122

Для выяснения возможности использования Mg в качестве отрицательного электрода гальванич. элементов исследовалась коррозия Mg и сняты поляризационные кривые в ряде р-ров при *D* 0,76 *а/дм*² и т-ре 25±0,05°. Исследовались следующие р-ры составов (в %): Na_2CO_3 17,5; NaOH 10; CrO_3 28, насыщ. $KMnO_4$; насыщ. $K_2Cr_2O_7$; насыщ. $KClO_4$; Na_2SO_4 10 с добавкой 1 и 2% $KClO_4$ и без добавок, $NaNO_3$ с добавкой $KClO_4$ и без нее, и др. Для Mg-элементов рекомендуется электролит состава (в *г/л*): NaCl 150, NaOH 50—150, а также электролиты с KBr. При анодном растворении Mg в предложенных электролитах наблюдается небольшая поляризация, так что гальванич. элементы с их применением могут разряжаться сильными токами. В. Л.

78707. Анодное растворение ферромарганца в растворах фосфорнокислых солей натрия и калия. Агладзе, Грдзелишвили (ფერომანგანუმის ანოდური გახსნა ნატრიუმისა და კალიუმის ფოსფორმჟავა მარილების წყალხსნარებში. აგლაძე რ., გრძელიშვილი მ.), საქ. სსრ მეცნ. აკად. მოამბე, Сообщ. АН ГрузССР, 1956, 1955, 16, № 7, 531—538 (груз.) См. РЖХим, 33074

78708. Новый способ получения электролитического серебра в Звечане. Милинкович (Nova elektroliza srebra u Zvečanu. Milinković Milan), Tehnika, 1956, 11, № 1, 62—63 (серб.)

78709. Подготовка поверхности черных металлов. Лиже (Préparation superficielle des métaux ferreux. Liger J.), Métallurgie et constr. méch., 1955, 87, № 2, 119, 121, 122 (франц.)

Описаны методы пескоструйной дробеструйной очистки поверхности металла. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 14905. Т. Ш.

78710. Методы удаления прокатной окалины в Германии [ФРГ]. Кёгель (Wire rod descaling in Germany. Koegel A. O.), Wire and Wire Prod., 1955, 30, № 12, 1494—1496, 1526—1527 (англ.)

78711. Очистка металлов. Спринг (Metal cleaning. Spring S.), Metal Finish. Guidebook-Directory, 1956, 24. Westwood, N. J. Finish. Publ. Inc., 1955, 200, 202, 204, 206, 208, 210—212, 214, 216—218 (англ.)

Рассматривается природа жировых в-в, загрязняющих поверхность металлов, и очистка ее в щел. и органич. средах различными способами (разбрызгиванием, электролитически и т. д.). Обсуждаются преимущества каждого способа и отмечаются условия его применения в зависимости от природы металла и характера загрязнений. З. С.

78712. Обезжиривание парами растворителя. Уолтер (Solvent vapor degreasing. Walter G. W.), Metal Finish. Guidebook-Directory, 1956. 24. Westwood, N. J. Finish. Publ. Inc., 1955, 189—196 (англ.)

Рассматривается процесс обезжиривания металлич. поверхностей органич. р-рителями, в частности, природа применяемых р-рителей, последовательность циклов процессов, оборудование, методы экономии органич. р-рителей и их стабилизирование, преимущества способа, а также использование метода в сочетании с ультразвуковым обезжириванием. З. С.

78713. Регенерация и хранение растворителей. Рандалл (Solvent recovery and conservation. Randall Max), Metal Finish. Guidebook-Directory, 1956. 24. Westwood, N. J. Finish. Publ. Inc., 1955, 198, 200 (англ.)

Описаны способы регенерации трихлорэтиленовых и перхлорэтиленовых р-рителей, применяемых для обезжиривания поверхностей металлов путем дистилляции. З. С.

78714. Обработка в барабанах. Вейт (Barrel finishing. Veit Peter L.), Metal Finish. Guidebook-Directory, 1956. 24. Westwood, N. J. Finish. Publ. Inc., 1955, 166, 168, 170, 172—174, 176—188 (англ.)

Подробно рассматривается процесс механич. обработки металлов во вращающихся барабанах: теория процесса, полирующие материалы (каменные, органич., металлич.), выбор их размеров, конструкция барабанов и их типы, последовательность циклов процесса и его преимущества и недостатки. З. С.

78715. Травление и кислотное глянцевание. Холл (Pickling and acid dipping. Hall Nathaniel), Metal Finish. Guidebook-Directory, 1956. 24. Westwood, N. J. Finish. Publ. Inc., 1955, 218—226 (англ.)

Описаны условия матового и блестящего травления Al и его сплавов, Cd, Cu и ее сплавов, Fe и стали, Mg и его сплавов, Ni и его сплавов, Ag, нержавеющей стали, Ti, Zn и его сплавов и Zr. З. С.

78716. Обработка поверхности магния. Диггин (Surface treatments for magnesium. Diggin Myron B.), Metal. Finish. Guidebook-Directory, 1956, 24. Westwood, N. J. Finish. Publ. Inc. 1955, 443—463 (англ.)

Описан процесс механич. и хим. очистки поверхности Mg и его сплавов и приведен ряд составов р-ров для травления Mg и соответствующий материал оборудования. Рассматриваются условия тонкой механич. отделки Mg-поверхности для покрытия ее лаком (тип и размер абразивных материалов, скорости вращения и т. д.). Описан ряд методов хим. обработки Mg-поверхности с целью образования на ней пленок, защищающих Mg при хранении и образующих окрашенную основу, и указываются условия их применения в зависимости от сорта покрываемой поверхности (хим. состава и способа получения). Рассматриваются различные способы электрохим. обработки Mg-поверхности (состав р-ров и режимы) и ее применение и условия хим. обработки для получения блестящей поверхности, а также способы нанесения различных органич. покрытий в зависимости от условий эксплуатации Mg-изделий. З. С.

78717. Электролитическое покрытие магниевых сплавов. Диггин (Electroplating on magnesium alloys. Diggin Myron B.), Metal Finish. Guidebook-Directory, 1956, 24. Westwood, N. J., Finish. Publ., Inc., 1955, 243—249 (англ.)

Описан способ подготовки поверхности Mg-сплавов к нанесению Cu-Ni-Cr-покрытий и приведены условия активирования поверхности и нанесения покрытий Zn, Cu, Ni, Ag и Cr, а также способы снятия осадков с поверхности Mg-сплавов. Рассматриваются также конструкции под-

ХИМ

вешивающих приспособлений при покрытии Mg-сплавов. З. С.

78718. Твердое золочение. Ф е д о т ь е в Н. П., О с т р о у м о в а Н. М., В я ч е с л а в о в П. М., Ж. прикл. химии, 1956, **29**, № 4, 489—492

Исследовалось влияние добавок Со на твердость Au-покрытий. Состав р-ра (в *г/л*): $Au_{металлич}$ 4, $KCN_{свобод}$ 16, Co 0—16; $D_k = 0{,}15$; 1; 2; 3 *а/дм*², т-ра 70°, аноды—Pt. Со повышает твердость Au-покрытия до 200 *кг/мм*² при содержании его 10—14 *г/л* при $D_k = 2$ *а/дм*². Хим. анализ покрытий показал полное отсутствие Со в Au-покрытиях. Рентгенографич. анализ показал, что добавка Со способствует уменьшению размеров кристаллов в Au-покрытии, что приводит к увеличению микротвердости на 80% по сравнению с покрытиями из ванн без добавки Со. Скорость осаждения возрастает в 2 раза, износостойкость в 3 раза. Л. П.

78719. Осаждение серебра на бериллиевую медь. Х а с (Silver plating beryllium copper. H a a s J o s e p h), Metal Finishing, 1956, **54**, № 3, 48—50, 61 (англ.)

Описан способ нанесения электролитич. покрытий Ag на сплав Cu-Be (98% Cu и 2% Be), обеспечивающий получение качеств. осадков. Поверхность Cu-Be, подвергавшаяся термич. обработке, травится для снятия окиси в р-ре следующего состава (*см³/л*): конц. H_2SO_4 31,2, H_2O_2 (30%-ная) 39, уксусная к-та (99,5%-ная) 31,2, время 2—5 мин. После промывки следует блестящее травление в р-ре CrO_3 360 *г/л* + H_2SO_4 46,8 *см³/л*, время 20—30 сек. Детали, не подвергавшиеся термич. обработке, обезжириваются органич. р-рителем, щел. р-ром и после промывки в воде обрабатываются в р-ре H_2SO_4 20 об.% при 66° в течение 2 мин., а после промывки погружаются в р-р HNO_3 25 об.% при комнатной т-ре на 15 сек. Для получения хорошей сцепляемости Ag-осадков с Cu-Be последняя покрывается сначала тонким слоем Cu в цианистой ванне (при 43—50° и напряжении 2,5—3 *в* в течение 10—15 сек. до видимого закрытия поверхности), а затем слоем Ni в течение 3—5 мин. при 2—2,5 *в*. Непосредственно на Ni осаждается Ag. Показано, что без Ni-подслоя Ag-покрытия вспучиваются при пайке, и спай получается неудовлетворительным. Высказывается мнение, что благоприятное влияние Ni на пайку Be-Cu- деталей покрытых Ag, связано с малой теплопроводностью Ni, по сравнению с Ag. З. С.

78720. Покрытие блестящим никелем. С о б е с т р (Bright nickel plating. S a u b e s t r e E. B.), Metal Finish. Guidebock-Directory, 1956. 24. Westwood, N. J. Finish. Publ. Inc., 1955, 330, 332—338 (англ.)

Рассматриваются условия электроосаждения блестящего Ni из различных ванн (с органич. добавками, добавками металлов, реверсированным током и т. д.), подготовка поверхности к блестящему никелированию и структурные свойства блестящих осадков Ni. З. С.

78721. Ускоренный метод проверки и корректирования кислотности никелевых электролитов. М о л д а в е р Т. И. (檢查和校準鍍鎳電解液的快速方法. 莫里達維爾T. U.), 化學世界, Хуасюэ шицзе, 1955, № 11, 541 (кит.)

Перевод. См. РЖХим, 1955, 49464.

78722. Окрашенные хромовые покрытия. Д р о б а н ц е в а Н. Т., Вестн. машиностроения, 1956, № 5, 68

Черное Cr-покрытие получается в р-ре 200—250 *г/л* CrO_3 + 0,70 *г/л* HBF_4 (в виде 39%-ного р-ра). CrO_3 не должен содержать SO_4^{2-}. D_k= 20—25 *а/дм*², т-ра 40—50°, время 20—30 мин. Для получения более глубокого цвета покрытые детали погружаются в 10%-ный р-р $Co(CH_3COO)_2$ и 2,5%-ный р-р $KMnO_4$, промывают, сушат и пропитывают маслом. Золотисто-бронзовое покрытие получается в р-ре CrO_3 (200—250 *г/л*) без добавки анионов, D_k = 20—25 *а/дм*², т-ра 35—50°, время 10 мин. В зависимости от материала подложки пленка получается различных оттенков. Л. П.

78723. Осаждение железа в хромовой ванне. Б о р о з д и н а М. С., В е р е щ и н с к а я В. А., Сб. рац. предлож. М-во электротехн. пром-сти СССР, 1956, вып. 1 (59) 11—12

Предлагается осаждать избыток железа в хромовой ванне путем добавки железистосинеродистого калия. $3K_4Fe(CN)_6 + 2Fe_2(SO_4)_3 = Fe_4(Fe(CN)_6)_3 + 6K_2SO_4$. Необходимое кол-во $K_4Fe(CN)_6$ растворяют в небольшом объеме воды и порциями вливают в ванну, помешивая р-р. Затем р-ру дают отстояться и осторожно сливают. Л. П.

78724. Химический анализ растворов для нанесения покрытия. Х о л л (Chemical analysis of plating solutions. H a l l N a t h a n i e l), Metal Finish. Guidebook-Directory 1956. 24. Westwood, N. J. Finish Publ. Inc., 1955, 509—525 (англ.)

Описаны методы хим. анализов р-ров для анодирования, осаждения Cd, Cr, латуни, бронзы, As, Au, Cu, Fe, Pb, Ni, Ag, Sn и Zn на содержание в них основных компонентов. З. С.

78725. Быстрый метод определения цинка и кадмия в цианистых ваннах. Значительное облегчение работы благодаря непосредственному титрованию с комплексоном III. М ю л л е р (Schnellbestimmung von Zink und Kadmium in cyanidischen B dern. Bedeutende Arbeitserleichterung durch direkte Titration mit Komplexon III. M ü l l e r W e r n e r), Metallwaren-Ind. und Galvanotechn., 1956, **47**, № 5, 195—197 (нем.)

В качестве р-ров для титрования при определении содержания Zn и Cd в цианистых гальванич. ваннах используется 0,02 *М* р-р динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной к-ты комплексон III. Индикатор — эрохромчерный Т. Метод отличается достаточной простотой и точностью. Ю. П.

78726. Контроль pH. Х о д ж е с (pH control. H o d g e s E v e r e t t A.), Metal Finish. Guidebook — Directory, 1956. 24. Westwood, N. J. Finish. Publ. Inc., 1955, 503—504, 506—508 (англ.)

Рассматривается роль pH при электроосаждении металлов и способы его определения (колориметрич. и электрометрич.). З. С.

78727. Перемешивание растворов для нанесения покрытий. Р у б и н с т е й н (Agitation of plating solutions. R u b i n s t e i n M a r v), Metal Finish. Guidebook-Directory, 1956. **24**. Westwood, N. J. Finish. Publ. Inc., 1955, 96—101 (англ.)

Рассматриваются различные типы перемешивания р-ров (воздушное, механич., циркуляционное) в процессах гальваностегии, расчет диаметра труб для перемешивания воздухом, их материал и расположение в ваннах. Обсуждаются требования, предъявляемые к насосам и фильтрам при циркуляции р-ров, а также рассматриваются практич. вопросы при перемешивании механич. и ультразвуковым способом. З. С.

78728. Фильтрация растворов для покрытия. Ф е й н т (Filtration of plating solutions. F a i n t H a r o l d W.), Metal Finish. Guidebook-Directory, 1956. 24. Westwood, N. J. Finish. Publ. Inc., 1955, 387, 390, 392, 394, 396 (англ.)

Рассматриваются оборудование и материалы, применяемые в процессах фильтрации р-ров для электроосаждения, и возможные неполадки в работе фильтрационных линий. З. С.

78729. Деионизация в гальваностегии. М о р р и с о н (Deionization for electroplaters. M o r r i s o n W. S.), Metal Finish. Guidebook-Directory, 1956. 24. Westwood, N. J. Finish. Publ. Inc., 1955, 404, 406, 408—409 (англ.)

Рассматривается способ удаления различных ионов из р-ра (деионизация) путем ионного обмена и применение его для гальваностегич. целей, а также описаны различные

ХИМ

методы осуществления ионного обмена (катионный, анионный и смешанный). З. С.

78730. **Основы процесса нанесения покрытий в барабанах. Стракхофф** (Barrel plating fundamentals. Struckhoff H. J.), Metal Finish. Guidebook-Directory, 1956, 24. Westwood, N. J. Finish. Publ. Inc., 1955, 376, 378, 380 (англ.)

Обсуждается процесс нанесения электролитич. покрытий в барабанах, рассматриваются типы применяемых барабанов (конструкция и материалы) и основные факторы, влияющие на процесс (скорость вращения, величина тока, загрузка и т. д.). З. С.

78731. **Оборудование помещения гальванического цеха. Мартин** (Plating room layout. Martin J. J., Jr), Metal Finish. Guidebook-Directory, 1956. 24. Westwood, N. J. Finish. Publ. Inc., 1955, 11, 14, 16, 18, 20 (англ.)

Рассматривается оборудование помещений гальванич. цехов, в частности барабаны для электроосаждения, подвески и ванны, их размеры в зависимости от формы покрываемых изделий и установка в цехе. З. С.

78732. **Коррозионностойкие ванны и их обкладки. Нейдел** (Corrosion resistant tanks and linings. Nadel Milton), Metal Finish. Guidebook-Directory, 1956, **24**. Westwood. N. J. Finish. Publ. Inc., 1955, 77—78, 80, 82, 84, 86—87 (англ.)

Рассматриваются гальванич. ванны из различных материалов (из дерева, пластики, стекла, керамики, бетона и стали), их особенности и условия работы в зависимости от т-ры и природы р-ров, а также природа и коррозионная стойкость обкладок гальванич. ванн. Приведены данные о типичных стойких материалах, применяемых для различных кислых р-ров. З. С.

78733. **Нагревание электролитов. Хогабум** (Heating plating solutions. Hogaboom G. B., Jr), Metal Finish. Guidebook-Directory, 1956, **24**, Westwood. N. J. Finish. Publ. Inc., 1955, 87—88 (англ.)

Описан способ расчета электроэнергии, газа или пара, необходимых для нагревания р-ров в процессах гальваностегии. З. С.

78734. **Охлаждение электролитов. Рубинстейн** (Cooling of plating solutions. Rubinstein Marv), Metal Finish. Guidebook-Directory, 1956, **24**, Westwood. N. J. Finish. Publ. Inc., 1955, **90**, 92—95 (англ.)

Рассматриваются способы охлаждения р-ров в процессах гальваностегии, метод расчета диаметра охлаждающих трубок и скорости потока охлаждающей воды и приводится ряд практич. рекомендаций по вопросу охлаждения различных р-ров. З. С.

78735. **Механическая вытяжка для гальванических помещений. Постман** (Mechanical exhaust for plating rooms. Postman B. F.), Metal Finish. Guidebook-Directory, 1956. 24. Westwood, N. J. Finish. Publ. Inc., 1955, 25—26, 28, 30, 32, 34, 36—41 (англ.)

Описано устройство механич. вытяжки для горячих щел. и кислых ванн различного состава (HNO_3, HF и т. д.), гальванич. ванн хромирования, анодирования, меднения, никелирования, кадмирования и цинкования, материалы, применяемые для изготовления вытяжки, моторы и уход за ними. З. С.

78736. **Конструкция пола в гальваническом помещении. Мерсер** (Plating room floor construction. Mercer Robert S.), Metal Finish. Guidebook-Directory, 1956. **24**. Westwood. N. J. Finish. Publ. Inc., 1955, **20**, 22—25 (англ.)

Рассматриваются требования, предъявляемые к полу помещений гальванич. цехов, их конструкция и применяемые для них коррозионностойкие материалы (состав цементов основного пола, материал непроницаемых прослоек и защитных слоев). З. С.

78737. **Новое в вопросе использования энергии при электролизе алюминия. Молнар** (Adalékok az aluminiumelektrolizis energiafelhasználásának kérdéséhez. Molnar Imre), Kohasz. lapok, 1956, **11**, № 3, 123—128 (венг.; рез. русс., англ.)

Расход электроэнергии на 1 *т* Al зависит от величины теплопотерь. Возможности сокращения этих теплопотерь: увеличение теплоизоляции подины и глиноземного слоя на твердой корке электролита. Указывается на возможность увеличения производительности ванны путем повышения силы тока и выхода по току, выбора оптимальной *D*. Выход по току может быть повышен за счет снижения т-ры электролиза («холодного хода» ванны), поддержания высокого уровня металла и уменьшения молярного отношения электролита. Обсуждено влияние *D* на выход по току и влияние сгорания Al на тепловой баланс ванны. В. З.

78738. **Попытки получения металлического бария электролизом. Агладзе Р. И., Авалиани А. Ш.**, Тр. Груз. политехн. ин-т, 1955, № 5 (40), 147—158 (рез. груз.)

Описаны лабор. опыты по выяснению возможности и условий выделения Ba электролизом расплавленного $BaCl_2$ и смеси его с BaO, KCl, NaCl и LiCl. Примененные методы: «соприкасающегося катода», «прикрытого» колпаком катода, выделение Ba под защитным слоем Al и между слоями двух металлов Pb и Al — не привели к положительным результатам вследствие интенсивного образования субхлорида Ba. В. З.

78739. **О получении вольфрама электролизом его минералов в расплавленных ваннах. Барбье-Андриё, Андриё** (Sur la préparation du tungstène par électrolyse de ses minerals dans les bains fondus. Barbier-Andrieux M. J. M-me, Andrieux J. L.), Colloq. nat. Centre nat. rech. scient., 1955, № 10, 193—200; discuss. 201 (франц.)

Изучено электроосаждение W из чистых расплавов WO_3 и Na_2WO_4 в присутствии чужеродных окисей, содержащихся в природных минералах. Показано, что W чистотой 99,8% осаждается из расплава, содержащего (в мол. долях): $^1/_4$ $Na_2B_4O_7$ + NaCl + $^1/_4$ Na_2WO_4, при 800°, напряжении 3,0 *в* с выходом по току (ВТ) 85%. Электроды — графитовые. Преимущества ванны заключаются в более низкой т-ре, уменьшении испарения, достаточной подвижности расплава, умеренной кислотности (не образуются W-бронзы и не растворяется осажденный на катоде продукт) и легкости отделения кристаллов W, хотя W кристаллизуется хуже, чем из расплава $Na_2B_4O_7$ без NaCl. При введении в расплав Fe_2O_3 на катоде осаждается сплав W-Fe. Максимально допустимое кол-во Fe_2O_3 для осаждения чистого W соответствует молярному соотношению $Fe_2O_3 : WO_3$ в расплаве $<^1/_4$, ниже которого Fe не выделяется на катоде. Допустимое содержание MnO_2 в расплаве гораздо больше, так как W выделяется преимущественно перед Mn. Лишь при большом соотношении $MnO_2 : WO_3$ (10—12) на катоде наряду с W осаждается Mn. Ca не дает сплавов с W и при атомарном соотношении в расплаве Ca : W = 5—6 на катоде осаждается чистый W, хотя при высоком содержании Ca в расплаве повышается т-ра плавления ванны. Добавки силикатов не мешают получению чистого W, так как даже из расплава, содержащего $^5/_6$ Na_2SiF_6 + $^1/_6$ WO_3, осажденный W не содержит Si. При наличии SnO_2 в расплаве в одинаковом кол-ве с W на катоде осаждается лишь Sn. При меньшем содержании SnO_2 на катоде начинает осаждаться и W наряду с Sn, так что для получения чистого W следует избегать присутствия SnO_2 в ванне. При введении в расплав наряду с Na_2WO_4 добавок Na_2MoO_4 на катоде осаждается W-Mo, причем, чем больше Mo в расплаве, тем больше его в осадке и при конц-ии Na_2MoO_4, в 2 раза превышающей конц-ию Na_2WO_4, осадок содержит 60,2% Mo и 39,8% W (т-ра 800°, ВТ>80%). Таким образом, для осаждения чистого W в расплаве не должно содержаться примесей Fe, Sn и Mo, в то время как примеси окисей Ca, Si и Mn могут присут-

ствовать. Показано, что электроосаждение чистого W (>99%) непосредственно из расплавов его минералов возможно лишь экспериментально, когда отсутствуют значительные кол-ва окисей Fe, Si и Mo. По мере электролиза и добавления в расплав свежих порций минералов происходит накопление вредных примесей в ванне, повышающих т-ру плавления и уменьшающих степень чистоты W. З. С.

78740. Влияние условий электролиза на выход по току при получении кадмиево-бариевых сплавов. Агладзе Р. И., Авалиани А. Ш., Тр. Груз. политехн. ин-т, 1955, № 5(40), 135—146 (рез. груз.)

Показана возможность получения Ba-Cd-сплавов электролизом расплавленной смеси хлоридов Ba и Cd при конц-ии $BaCl_2$ 37—75 вес.%. Исследовано и обсуждено влияние т-ры, *D*, расстояния между электродами, состава электролита и степени насыщения сплава Ba на выход по току. В проведенных укрупненных опытах выход по энергии достигал 61,3%, т. е. расход электроэнергии равен 2,16 *кв-ч/кг* Ba. Выход по току 52,0—99,3% (по Ba). В. З.

78741 К. Свинцовые аккумуляторы. Теория и практика. Изд. 7-е. Гартен (Der Blei-Akkumulator. Praxis und Theorie. 7. Aufl. Garten Wilhelm. München, Oldenbourg, 1956, 88 S., ill., 5.80 DM) (нем.)

78742 К. Электролизные алюминиевые заводы. Эпштейн. Перев. с русс. (Az elektrolízis kohászа (Eléktroliznik aljuminievüh zavodov). Epstejn A. M. Bp., Nehézip. kiadó, 1953, 192 l., 18.50 ft.) (венг.)

78743 П. Аноды (Anodes) [Union Carbide and Carbon Corp.]. Австрал. пат. 200345, 5.01.56

Анод гальванич. элемента состоит из мелкодисперсного металлич. порошка с термореактивной смолой в качестве связующего, кол-во которого по весу не превышает 12% от кол-ва порошка. В. Л.

78744 П. Обработка поверхности Mg и его сплавов. Де-Лонг (Surface treatment of magnesium and its alloys. DeLong Herbert K.) [The Chemical Co.]. Канад. пат. 518473, 15.11.55

Патентуется метод травления Mg и Mg-сплавов (по крайней мере 85% Mg) в водн. р-ре, содержащем 85—165 *г/л* $AlCl_3$, т-ра 10—60°, время 5 сек.—30 мин. М. М.

78745 П. Метод и устройство для травления и регенерации отработанных кислых растворов. Франсис, Линч (Method and apparatus for pickling and for recovering spent acid solutions. Francis Charles B., Lynch Edmund) [United States Steel Corp.]. Пат. США, 2709143, 24.05.55

Патентуемый метод регенерации отработанного травильного р-ра (I) при непрерывном травлении стали включает удаление I из начала травильной линии, охлаждение I на воздухе до т-ры ниже 61°, затем охлаждение до т-ры ниже 11° сжатым воздухом с т-рой —56°, отстаивание и отделение р-ра от выпавших кристаллов соли, нагрев и возвращение р-ра в конец травильной линии. Приводится схема и перечисляется оборудование, применяемое в устройстве для непрерывного травления стали. Е. Д.

78746 П. Полировка никеля. Зелли (Brightening nickel. Zelley Walter G.) [Aluminum Co. of America]. Канад. пат. 519128, 6.12.55

Метод хим. полировки Ni заключается в обработке его в р-ре состава (в вес.%): H_3PO_4 45—60, H_2SO_4 15—25, HNO_3 8—15, H_2O 10—20, т-ра р-ра 65—90°, время 1—3 мин. М. М.

78747 П. Метод полировки цинковых поверхностей. Миясима (亜鉛の表面研究磨法．宮島全世), Япон. пат. 8007, 7.12.54

Цинковое изделие полируется в водн. р-ре, содержащем CrO_3, $Al(NO_3)_3$, HNO_3, H_2SO_4, CH_3COOH или CH_3COONa. Для удаления слабого желтоватого блеска на отполированной поверхности изделие обрабатывается в водн. р-ре одного или двух следующих соединений: NaOH, KOH, Na_2O_2, K_2O_2, Na_2SiO_3, Na_2CO_3, K_2CO_3, $(NH_4)_2CO_3$; конц-ия этих р-ров: NaOH 1—5%, т-ра нормальная, 5—30 сек; Na_2CO_3 3—10%, 30—70°, 5—30 сек.; $(NH_4)_2CO_3$—5—10%, 20—40°, 30—60 сек; Na_2CO_3 3—6%; $(NH_4)_2CO_3$ 5—10%; т-ра 20—60°, время погружения 1—2 мин. Состав полировального р-ра (в *г/л*): CrO_3 120, CH_3COONa 60, $Al(NO_3)_3$ 10, HNO_3 (уд. в. 1,38) 100 *мл*, H_2SO_4 (66Be') 30 *мл*. Т-ра р-ра 40°, время обработки 5 сек. Н. К.

78748 П. Способ электрополировки металлических изделий. Окамото, Ирисака (金属部品の電解研磨法，岡本宏章，入坂頼勝)，[東京芝浦電氣株式會社，[Токио сибаура дэнки кабусики кайся]. Япон. пат. 1464, 20.03.54

Патентуется устройство для электрополировки металлич. изделий сложной формы (штырьки радиоламп). Электролит и материал для анода выбираются с таким расчетом, чтобы на поверхности анода образовалась коррозионностойкая пленка, необходимая для постоянного хорошего контакта пластинки анода с полируемым изделием. Напр., при слабом р-ре H_2SO_4 для анода подойдет Ta или W, а при слабых водн. р-рах H_3PO_4 или ее солей—Al. Для предохранения от разрушения такой пленки напряжение не должно превышать 30 *в*. При 50%-ной H_2SO_4 и силе тока 4*а* время электролиза должно составлять ~20 сек. Н. К.

78749 П. Процесс гальванического разделения металлов под действием поля высокой частоты. Пфоэ, Хауснер (Procédé pour la séparation galvanique de métaux sous l'influence de champs à haute fréquence. Pfohe H., Hausner H.). Франц. пат. 1068360, 24.06.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 37, 8705 (нем.)]

Для электролитич. разделения различных металлов из р-ров их ионов электролиз осуществляется постоянным током, на который накладывается по крайней мере 2 ВЧ-поля, длины волн которых очень мало отличаются друг от друга, так что разница между ними имеет порядок размера молекул. Это вызывает явление резонанса, который частично нейтрализует заряд ионов и таким образом способствует разделению металлов. З. С.

78750 П. Арматура для нанесения покрытий. Клейн (Plating fixture. Klein Frank J.) [General Motors Corp.]. Пат. США 2727858, 20.12.55

Патентуется арматура для завешивания множества изделий для покрытия, представляющая собой удлиненный контейнер, в котором помещаются детали. Контейнер имеет плоскую стенку, снабженную продолговатым отверстием, и два параллельных контактных стержня, продольно закрепленных параллельно стенке, причем по крайней мере один из стержней соединяется с источником тока и на него помещаются непрерывным рядом детали. Один из стержней вращается вокруг своей продольной оси и имеет радиально-эксцентричное приспособление, расположенное вдоль стержня, которое при вращении стержня в одном направлении зацепляется деталями другого стержня и таким образом перемещает детали к стенке контейнера. Пружина, соединенная с вращающимся стержнем, способствует ее вращению, воздействуя на движение деталей и поднимая приспособление против вращающего усилия пружины на стержень. З. С.

78751 П. Поплавковый держатель деталей. Кларк (Float-actuated work carrier. Clark Chester G.) [The Udylite Corp.]. Пат. США 2722513, 1.11.55

Патентуется поплавковый держатель, используемый для загрузки изделий в гальванич. ванну. Держатель состоит из поддерживающей штанги, находящейся над ванной, и подвижно соединенной с ней угловой штанги. По обе стороны угловой штанги расположены жестко связанные с ней поплавок и спец. приспособления — «пальцы» — для монтажа деталей. И. Е.

XUM

78752 П. Метод и аппаратура для электролитической обработки скользящих застежек типа «молния». Кон (Method and apparatus for electrolytic treatment of slide fasteners. Cohn Charles C.). Пат. США 2715095, 9.08.55

Патентуется метод и аппаратура для электролитич. обработки металлич. замков застежек типа «молния», скрепленных с матерчатой тесьмой. Тесьма с металлич. частями протягивается при помощи роликов через электролит в ванне между плоскими анодами, расположенными параллельно движению тесьмы по обе стороны от нее. Для подвода тока к металлич. частям застежки «молнии» применяется особое приспособление, состоящее из системы роликов. И. Е.

См. также: Источники тока 77698. Электроосаждение металлов 77709, 77710, 77712. Электрохим. произ-ва без выделения металлов 77693, 77708, 77716

СИЛИКАТЫ. СТЕКЛО. КЕРАМИКА. ВЯЖУЩИЕ МАТЕРИАЛЫ

78753. Поверхностное натяжение, плотность, вязкость и электрическое сопротивление расплавленных двойных щелочно-земельных боратов. Шарцис, Шермер (Surface tension, density, viscosity, and electrical resistivity of molten binary alkaline-earth borates. Shartsis Leo, Shermer H. F.), J. Amer. Ceram. Soc., 1954, **37**, № 11, 544—551 (англ.)

Исследованы физ.-хим. свойства 54 составов системы B_2O_3 — RO. Установлено, что расплавы, отвечающие по составу двум расслаивающимся жидкостям, близки по величинам поверхностного натяжения к чистому B_2O_3. При более высоких конц-иях щел.-зем. окислов поверхностное натяжение расплавов резко возрастает при увеличении содержания RO. По степени влияния на поверхностное натяжение расплавов при 1100° щел.-зем. катионы могут быть расположены в следующем порядке: при содержании RO 30 мол.% Ba>Sr>Ca; при содержании RO 50 мол.% Ca>Sr>Ba. Введение щел.-зем. окислов заметно увеличивает плотность боратов при комнатной т-ре и в расплавленном состоянии при расположении катионов в следующем порядке: Ba>Sr>Ca. По указанным выше свойствам щел.-зем. бораты аналогичны щел. Изотермы вязкости, полученные для боратов бария при 850—950°, обнаруживают максимумы при 22—23 мол.% BaO. Вязкость щел.-зем. боратов выше вязкости соответствующих щел. боратов. Электропроводность расплавленных боратов возрастает при повышении содержания RO(Ba>Sr>Ca). В. Б.

78754. Газовая печь для температур до 2200°. Мекер (Un four à gaz à 2200°. Méker G.), Ind. céram., 1956, № 474, 90—91 (франц.)

Описана конструкция высокотемпературной печи с рекуператором, работающим на городском газе (франц. пат. 613126). Размеры тигля, помещаемого в рабочее пространство диам. 95 *мм*, высотой 125 *мм*; в печи этого типа, футерованной ZrO_2, достигнуто 2200°. Рекуператор выполнен из труб из жаропрочной стали (до 1000°); воздух подогревается до 600—900°. В течение 20 лет построено примерно 15 печей этого типа, некоторые из них работают при т-рах >1800°, при емкости тигля 330 *дм*³; печи могут также работать на пропане и чистом кислороде с применением спец. горелок. В. З.

78755. Расчет рационального состава сырья на основании химического анализа. Вендлер (Výpočet racionální analysy z analysy chemické. Wendler L.), Sklář a keramik, 1956, **6**, № 4, 82—84 (чеш.)

78756. Отчет о работе в лаборатории и об опытах в производстве. Шрейнер (Report No. 16 of the Ceramics Research Association, Schreiner P.), Bull. Ceram. Res. Ass., 1955, № 7, 25—30 (иврит;. рез. англ.)

Об исследовании сырьевых материалов в Израиле для произ-ва канализационных труб. М. С.

78757. Возможности применения невьянских каолинов с низкой температурой спекания. Рыбников В. А., Стекло и керамика, 1956, № 6, 15—18

В Невьянском районе Свердловской области имеются богатые залежи каолинов, хорошо спекающихся при низких т-рах обжига (1200—1320°). В сыром виде эти каолины — рыхлые порошки белого цвета, иногда с различными оттенками. Они грубозернисты и содержат до 32,2% примесей. Каолины содержат (в %): кремнезема 61—64,4, окиси железа 0,5—1,0, щелочей 2,96—5,26, п. п. п. 3,1—5,4. Основная масса исследованных проб представлена тонкочешуйчатым минералом, близким к пирофиллиту и сериците. Пластичность по Аттербергу колеблется от 5 до 8, а связность 5,4—10,6 *кг/см*². При обжиге на 1200 и 1320° образцы имеют усадку 10,2—20,1%. Огнеупорность находится в пределах 1570—1650°, а у отдельных образцов 1660—1690°. Невьянские каолины с низкой т-рой спекания представляют собой почти универсальное сырье для произ-ва различных керамич. и огнеупорных изделий. Г. М.

78758. Обогащение гранитов и полевошпато-кварцевых песков для тонкой керамики. Вартанян К. Т., Луценко В. И., Стекло и керамика, 1956, № 6, 19—23

Приводятся результаты работы по обогащению гранитов и полевошпато-кварцевых песков некоторых месторождений Украины и Закавказья. Исследованные пробы гранитов представлены гранит-аплитом, состоящим из плагиоклаза, калиево-натриевого полевого шпата, кварца и незначительного кол-ва биотита. Обогащение осуществлялось двумя способами: магнитной сепарацией измельченных исходных проб при интенсивности поля 10 000 *э* и флотацией в пенный продукт железосодержащих компонентов с последующей магнитной сепарацией непенного продукта. В результате получены концентраты гранит-аплитов, отвечающие требованиям ГОСТ 7030-54 на полевошпатовое сырье. Выход кондиционного керамич. концентрата при обогащении 50—60%. Изучение аркозовых песков Грузии позволило предложить технологич. критерий для их классификации: к типу кварцевых относятся пески, содержащие $SiO_2 \geq 96\%$ и $Al_2O_3 \leq 2\%$. Предложена схема обогащения полевошпато-кварцевых песков, позволяющая получить полевошпато-кварцевые концентраты с кондиционным содержанием Fe_2O_3 0,2—0,3%. Г. М.

78759. Отходы озокеритовой руды — сырье для производства строительных материалов. Тихонов В., Борымская Е., Строит. материалы, изделия и конструкции, 1956, № 6, 31

Результаты исследования отходов озокеритовой руды одного из месторождений западной Украины в лабор. условиях показали полную возможность использования их для произ-ва изделий строительной керамики путем формовки пластич. способом и обжига их при 1000°, а также безобжиговых строительных материалов путем прессовки с последующей запаркой изделий из смеси, состоящей из отходов и извести в определенных соотношениях. Д. Ш.

78760. Исследование вермикулита, добываемого в Японии. I. Влияние обжига на физические свойства вермикулита. Танака, Цубаки, Уэсима, Камиикэ (膨脹蛭石の物理的諸性質に及ぼす焼成條件の影響. 本邦産蛭石に關する研究. 第 1 報. 田中雅美, 椿隆行, 植嶋稔郎, 上池修), 窯業協會誌, Ёгё кёкайси, J. Ceram. Assoc., Japan, 1956, **64**, № 722, 83—89 (япон.; рез. англ.)

Изучалось влияние обжига на плотность, хрупкость и теплопроводность вермикулита. По мере повышения т-ры с 20 до 1100° об. вес понижался с 1,170 до 0,130.

Хрупкость расширяющегося вермикулита повышалась по мере увеличения т-ры. Продолжительный обжиг при т-ре <1000° не влияет на об. вес и хрупкость. С увеличением продолжительности обжига на $^1/_4$ мин. при 1100° материал становится черноватым и увеличивает хрупкость. Это наблюдается и при т-рах >1100°. Максим. расширение материала получается резким (за несколько сек.) повышением т-ры от 1000 до 1100°. Теплопроводность уменьшается с понижением об. веса. Величины теплопроводности расширенного продукта с об. в. 0,175 были 0,045 при 100° и 0,078 *ккал/м час град* при 300°. М. С.

78761. **Обработка и обогащение каолинов. Шаррен** (Le traitement et la purification du kaolin. Charrin V.), Génie civil, 1956, **133**, №11, 208 — 211 (франц.)

Рассматриваются применяемые во Франции методы обработки и обогащения каолинов. Обращается внимание на необходимость применения дифференцированного подхода к выбору методов обогащения в зависимости от строения материнской породы. В. З.

78762. **Проблемы стекольной технологии. Франк** (Probleme der Glastechnologie. Franck Heinrich), Silikattechnik, 1956, **7**, № 5, 179—182 (нем.)

Описывается существующий способ варки стекла. Указывается, что, по сравнению с расплавлением шихты при кучевой загрузке, изолированная частица шихты плавится в 12 раз быстрее. Описываются опыты варки стекла в электрич. печи, давшей за 21 день 10,5 *т* стекломассы; при этом расход электроэнергии составил 2,3 *квт-ч/кг* стекла, а при замене в шихте сульфата содой — 1,6 *квт-ч/кг* стекла. Основными технич. принципами электроплавки стекла являются: применение высоких конц-ий тепла в небольшом плоском пространстве, где находится шихта, с целью ее более быстрого и интенсивного нагревания до 1500°; быстрая гомогенизация полученного расплава с целью удаления газов и ускорения процесса осветления стекломассы. Была создана новая конструкция газовой печи, состоящей из стеклоплавильной ванны поверхностью 1 $м^2$, высотой 30 *см* с тремя горелками в передней стене и боковой загрузкой шихты, охлаждаемого моста и выпускного устройства в виде четырехступенчатого каскада в выработочную ванну. Установлено, что каскад не является необходимым для осветления, так как при этом способе варки расплавленное стекло уже перед переливом осветлено и прозрачно. Благодаря широкому фронту загрузки и распределению ее в тонком слое при 1400—1420°, в варочном пространстве может вырабатываться ~1550 *кг* в течение 24 час. Шихта состояла из 100 *кг* песка, 36 *кг* соды и 24 *кг* извести и в пылевидном состоянии увлажнялась до 11,5%. Получена достаточно однородная стекломасса для изготовления хозяйственной посуды. См. также РЖХим, 1955, 24259. В. М.

78763. **О теплоемкости стекол. Швите, Циглер** (Beitrag zur spezifischen Wärme der Gl ser. Schwiete Hans Ernst, Ziegler Günther), Glastechn. Ber., 1955, **28**, № 4, 137—146 (нем.)

Обсуждены различные ф-лы, которыми выражаются энтальпия твердых тел. Указано, что эксперим. данные об уд. теплосодержаниях (Т) технич. стекол лучше всего согласуются с интерполяционной ф-лой Майера — Келли (Maier, Kelley). Описана установка, применявшаяся для измерения Т 2-компонентных и 3-компонентных стекол. Результаты измерений приведены в виде графиков и таблиц. Вычислены коэфф. ф-лы Майера — Келли для каждого из рассмотренных видов стекла. Т стекла можно считать равным сумме парц. Т окислов, составляющих стекло. На этом основании из интерполяционных ф-л для Т рассмотренных стекол были получены путем последовательного вычитания аналогичные ф-лы для Т отдельных компонент. Полученные таким образом выражения для Т окислов CaO, MgO и Al_2O_3 хорошо совпадают с аналогичными данными других авторов. Для окислов K_2O и Na_2O совпадение хуже в силу существенной зависимости парц. Т этих компонент от их конц-ии. Л. Э.

78764. **Исправление к статье «О прозрачности в инфракрасной области кварцевых стекол, сплавленных в печи солнечного излучения в различных атмосферных условиях». Фоэкс** (Errata. Foex M.), Bull. Soc. chim. France, 1954, № 7-8, 1030 (франц.)

К РЖХим, 1955, 26860.

78765. **Определение общего светопропускания стекла для солнечных лучей. Сондий** (Pomiar współczynnika przepuszczaeności szkła na promieniowanie słoneczne całkowite. Sondij Franciszek), Szkło i ceramika, 1955, **6**, № 7, 143—147 (польск.)

Определение производится на основании сравнения кривых нагревания твердого тела большой теплопроводности и изучаемого стекла, нагреваемых солнечным излучением. Этот метод можно применить для других материалов и источников излучения. Е. С.

78766. **Микротвердость стекол в отношении к их прочности и структуре. Часть II. Силикатные стекла. Эйнсуэрт** (The diamond pyramid hardness of glass in relation to the strenght and structure of glass. Part II. Silicate glasses. Ainsworth L.), J. Soc. Glass. Technol., 1954, **38**, № 185, 501T — 535T (англ.)

Показано, что плавленый кварц имеет высшую микротвердость, а значит и более высокий предел текучести, чем другие исследованные стекла. Добавление Na_2O и K_2O к плавленому кварцу ведет к начальному уменьшению силы связи, затем к некоторому увеличению при введении крит. кол-ва щелочей и последующему уменьшению. В натрий-калий-силикатных стеклах, в которых общее кол-во щелочи постоянно, но изменяется их соотношение, введение двух щелочей дает более прочные стекла, чем в случае только одной щелочи. Замещение SiO_2 на двух или большей валентности металл в Na_2O-SiO_2-стеклах, в которых отношение Na_2O и SiO_2 составляет 1 : 4, ведет к увеличению общей силы связи до крит. композиции, после которой прочность уменьшается. В двойных и четверных Na_2O-SiO_2-стеклах микротвердость имеет крайнее значение при крит. составе с суммой модифицирующих окислов ~33 мол.%. В двойных K_2O-SiO_2-стеклах минимум соответствует 18 мол.%. Различия в результатах определения микротвердости или предела текучести и обычных испытаний прочности объясняются влиянием микротрещин. 2-валентные окислы в порядке уменьшения влияния на силу связи располагаются в ряд CaO — SrO — BaO — ZnO — MgO — PbO. Положение окислов в ряду определяется зарядом катиона, его размерами и его участием в структуре стекла. Замещение Na_2O и CaO в Na_2O-CaO-SiO_2-стеклах ведет к непрерывному увеличению силы связи. Часть I см. РЖХим, 1956, 55197. А. П.

78767. **К проекту государственного стандарта на химическую стойкость стекла. Вольф** (Uvodem k návrhu státni normy pro chemickou odolnost skla. Volf Miloš Boh.), Sklář a keramik, 1956, **6**, № 4 76—78 (чеш.)

Предлагается применять стандартный метод выщелачивания порошка, дополненный испытанием поверхности стекла. Для лабор. и других видов стекла определение кислото- и щелочноустойчивости дополняется испытанием на водостойкость, для подвергаемого стерилизации — испытанием в автоклаве, для нейтр. стекол — спец. испытаниями в соответствии с условиями применения стекол. Е. С.

78768. **Сопоставление данных по кристаллизации и вязкости промышленных стекол наиболее рационального состава, применяемых для вертикального вытягивания листового стекла. Охотин М. В., Левина Р. С.**, Тр. Всес. н.-и. ин-та стекла, 1956, № 36, 3—19

В результате обработки эксперим. данных выявлено, что в промышленных стеклах, содержащих (по синтезу в %): SiO_2 72,5, Al_2O_3 1—2, CaO 8, Na_2O 15, при увеличении

XUM

MgO от 2,5 до 4 взамен CaO, наблюдается понижение кристаллизации. Дальнейшее увеличение MgO повышает кристаллизацию. Из исследованных составов стекол с постоянным содержанием по синтезу (в %): Na_2O 15, MgO 4, SiO_2 72,5, наименьшая кристаллизация наблюдается в стеклах, содержащих CaO 7,5 и Al_2O_3 1,0; CaO 7, Al_2O_3 1,5; CaO 6,5 и Al_2O_3 2. Из сопоставления данных по кристаллизации и вязкости изученных стекол следует, что стекла, содержащие MgO 4%, имеют более низкую т-ру начала кристаллизации при сравнительно повышенной вязкости. Для повышения хим. устойчивости рекомендуется вводить до 2% Al_2O_3 за счет CaO, причем сумма CaO и Al_2O_3 должна быть $\leqslant$8,5%. Н. П.

78769. **Образование нозеана в шамотных камнях, находящихся в стекле. Кёппен** (Noseanbildung bei Schamotte-Steinchen. Köppen Nina), Glastechn. Ber., 1956, **29**, № 1, 16—17 (нем.)

Новообразования оптич. изотропного минерала нозеана $Na_8[SO_4(AlSiO_4)_6]$ обнаружены в камнях, находящихся в стекле, сваренном из шихты, содержащей большое кол-во сульфата, при этом нозеан имел вид дендритов с показателем преломления 1,487<n<1,500. В камнях, кроме нозеана, обнаружены также кристаллы муллита, корунда и нефелина. В шихтных камнях обнаруженный нозеан не является новообразованием, так как попадает туда в результате своей слабой растворимости в стекломассе из фонолита, входящего в состав шихты, совместно с лейцитом и нефелином. А. П.

78770. **Окраска никелем различных стекол и соображения относительно структуры стекла. Часть I. Типы спектров поглощения при добавках никеля в стекла. Часть II. Детальное изучение кривых поглощения при добавках никеля в стекла и некоторые спеченные массы. Часть III. Исследование спектра поглощения никеля в различных растворах и в определенных органических соединениях, а также магнитных свойств никеля в различных экспериментальных стеклах в связи с состоянием никеля в отдельных стеклах. Мур, Уинкелман** (The colours of nickel in glasses of various types and their implications concerning glass structure. Part I. The types of absorption spectra given by nickel in glass. Part II. Detailed study of the absorption curves given by nickel in glasses and certain sintered masses. Part III. Studies of the absorption spectra of nickel in various solutions and in certain organic compounds, also of the magnetic properties of nickel in the various experimental glasses, in relation to the state of nickel in the different glasses. Moore H., Winkelmann H.), J. Soc. Glass. Technol., 1955, **39**, № 190, 215T — 249T; 250T — 286T; 287T — 313T (англ.)

Было изучено влияние Ni на окраску различных стекол: бинарных (Na_2O — SiO_2), тройных (Na_2O — CaO — SiO_2), боратных, боросиликатных, а также нещел. и несиликатных, состоящих из CaO, B_2O_3 и Al_2O_3. Составы этих стекол варьировались путем изменения кол-ва R_2O, B_2O_3, SiO_2. Кривые пропускания эксперим. стекол были получены для области длин волн 300—2300 *мμ*. Боратные и боросиликатные стекла, содержащие некоторое кол-во щелочи, имеют 4 полосы поглощения и окрашены в зеленый цвет. Бинарные щел. силикаты и тройные силикаты типа Na_2O — CaO— SiO_2 дают полосы поглощения 1, 2, 4, 5 и 6. Окраска силикатных стекол зависит от относительной интенсивности полос поглощения 1 и 2 и от их положения в спектре. Напр., содовые стекла имеют коричневую окраску, а поташные — голубовато-фиолетовую. Ni может существовать в стеклах в 3 различных формах, которые зависят от состава стекол и от положения Ni в структурной решетке. Поглощение не пропорционально содержанию Ni даже в стеклах идентичного состава. Боратные и боросиликатные стекла дают кривую пропускания «зеленого» типа. если содержание щелочей выше содержания NiO, но менее, чем отношение $R_2O : B_2O_3 = 1 : 3$. Для получения сведений относительно состояния, в котором Ni может существовать в стеклах, были исследованы спектры поглощения Ni-солей и р-ров, а также некоторых комплексных соединений. Кроме того, исследовались магнитные свойства Ni в различных эксперим. стеклах. Установлено, что Ni встречается в стеклах как Ni^{2+}, который может вступать в структуру стекла по трем различным путям, характеризующимся шестью полосами поглощения. Форма кривой пропускания, которая описана как «коричневый» тип, характеризуется полосами 1,5 и 6 при длинах волн 430, 820 и 1400 *мμ* соответственно. Этот тип кривой определяется ионом Ni^{2+}, который через ион O_2 связан с основным структурным элементом стекла. При этом Ni^{2+} занимает переходное положение между структурообразующими элементами стекла. Комплексная группа в форме $Ni(OLi)_1^{2-}$, $Ni(ONa)_1^{2-}$ связана со структурообразующими элементами через два иона O_2. Н. П.

78771. **Получение авантюриновых стекол.** — (Die Herstellung von Aventuringlas. —), Sprechsaal Keramik-Glas-Email, 1955, **88**, № 3, 48—49 (нем.)

Дан литературный обзор по авантюриновым стеклам (медным и хромовым) и приведено 14 составов этих стекол. С. И.

78772. **Определение борной кислоты в стекле. Адхия, Лахири** (Estimation of boric acid in glass. Adhya Biman Behari, Lahiri D.), Trans. Indian Ceram. Soc., 1955, **14**, № 4, 203—207 (англ.)

Предлагается при определении борной к-ты по методу Wherry добавлять к р-ру к-ты избыток NaOH (больше, чем требуется для полной нейтр-ции B_2O_3), препятствующий потере B_2O_3 при выпаривании р-ра до малого объема. В. Т.

78773. **Дискуссия по статье: Шарцис, Капс, Спиннер «Плотность и расширение щелочных боратов и некоторых других двойных стекол». Гудинг, Тернер.— Ответ авторов** (Discussion of paper: «Density and expansivity of alkali borates and density characteristics of some other binary glasses» by L. Shartsis, W. Capps, S. Spinner. Gooding E. J., Turner W. E. S.— Author's reply), J. Amer. Ceram. Soc., 1954, **37**, № 12, 612 (англ.) См. РЖХим, 1953, 7247.

78774. **Текучесть стекол при постоянном напряжении и постоянной деформации. Мижотт, Вандекапелль** (The flow of glass under constant stress and under constant strain. Migeotte P. G., Vandecapelle H. P. C.), Proc. Internat. Comm. Glass, 1954, 1; June, 110—120 (англ.)

Проведено исследование для определения степени точности законов, с помощью которых рассчитывается релаксация напряжений в стеклах при сравнительно невысоких т-рах. как функция времени. В процессе опытов контролировалось состояние стабильности образцов и поддерживалась постоянная т-ра. Это давало возможность отделить чисто механич. явления от остаточных структурных изменений. 1-я часть опытов проводилась при постоянной нагрузке с регистрацией удлинения образца, 2-я при изменяющейся нагрузке с тем, чтобы длина образца оставалась постоянной. Опыты проводились с образцами из оконного стекла размером 150 × 25 × 50 *мм*. Вязкость стекла при 400° была равна 10^{19} *пуаз*. Кривые деформации — время при условии постоянной нагрузки определяют упругую деформацию, остаточную деформацию и вязкое течение. Результаты опытов показывают, что законы релаксации Адамса и Вильямсона, а также Максвелла, не применимы для всего периода релаксации. Для начальной нагрузки 5,60 *кг/мм²* при 500° предложена эмпирич. зависимость. Н. П.

78775. **Новая техника в составных цехах стекольных заводов. Маркус** (Nová technika v mísírnách sklářské vsázky. Markus Jan), Sklář a keramik, 1956, **6**, № 4, 78—82 (чеш.)

Основными современными типами составных цехов являются: механизированная составная с одноэтажным расположением бункеров над конвейером, подающим шихту в смеситель; составная башенного типа круглого сечения с круговым расположением бункеров над смесителем. Сравнительные технико-экономические данные показывают преимущество составной последнего типа. Е. С.

78776. Варка тридцатипроцентного свинцового стекла в горшках. Рес (Tavení třicetiprocentního olovnatého skla v pánvi. Res Miroslav), Sklář a keramik, 1955, 5, № 10, 224—226 (чеш.)

Разбирается вопрос влияния гранулометрич. состава песка, сурика и других компонентов шихты на скорость плавки (П) стекла. Максим. скорость П достигается применением песка однородной фракции размером 0,1—0,4 *мм*. Использование же песка с содержанием разных фракций (<0,1 и >0,5 *мм*) резко повышает продолжительность П (с 3,5 до 6 час.). Приведены данные о благоприятном действии на качество стекла сурика, осаждающегося после взмучивания в течение 3 мин. Тонкие фракции, замедляющие осаждение сурика до 24 час., отрицательно влияют на качество стекла. Описан быстрый метод производственного контроля скорости осаждения взмученного сурика. При наличии в шихте селитры не рекомендуется производить П в сильно окислительной среде, так как находящаяся в топливе S переходит в SO_2, образующий на поверхности стекла сернистую накипь. Кроме того, сильно окислительная среда затрудняет выдержку низкой т-ры в процессе П. Приведены данные о резком снижении стойкости горшков в случае применения шихты с большим содержанием Pb. Осуществление попеременных П бессвинцовых и свинцовых стекол дало возможность резко повысить стойкость горшков. Описаны технология проведения таких П и положительный производственный опыт П высокопроцентного свинцового стекла с отношением боя к шихте от 1 : 2 до 1 : 4. Д. Ш.

78777. Влияние окиси лития на физико-химические свойства алюмосиликатных стекол. Дуброво С. К., Шмидт Ю. А., Ж. прикл. химии, 1956, 29, № 4, 557—560

В целях снижения вязкости расплава и начальной т-ры размягчения в состав алюмосиликатных стекол следует вводить небольшие кол-ва щел. окислов, вызывающих значительное увеличение коэфф. расширения стекла. Наиболее целесообразно вводить окись лития, которая является также очень эффективным плавнем. Окись лития вводится в виде природных минералов — лепидолита, сподумена или в виде искусств. карбоната лития. За основу были взяты составы системы $CaO — MgO — Al_2O_3 — SiO_2$. Для обеспечения высокой кислотоустойчивости стекол молярное отношение в них SiO_2/Al_2O_3 было не менее семи. Исходное стекло имело следующий состав (в мол.%): SiO_2 71, Al_2O_3 10, CaO 11, MgO 6, Na_2O 2. На этих составах было исследовано влияние Li_2O на вязкость и т-ру начала размягчения стекол. Варка стекол производилась в силитовой печи в платиновом тигле при 1460—1480°. В качестве исходных материалов служили природные каолин, доломит и сподумен, остальные материалы — SiO_2, B_2O_3, $CaCO_3$, $MgCO_3$, Na_2CO_3 и K_2CO_3 были реактивной чистоты. Определение вязкости производилось на торзионном вискозиметре ГОИ с автоматич. записью. Т-ра начала размягчения определялась по прогибу палочек длиной 125 *мм* и диам. 2 *мм*. Получены следующие результаты: замена 2 мол.% Na_2O на Li_2O дает значительное снижение вязкости и т-ры начала размягчения алюмосиликатных стекол. Резко снижается вязкость стекла и при замене K_2O на Li_2O. Заметное снижение вязкости и т-ры начала размягчения достигается увеличением содержания Li_2O за счет Al_2O_3. Введение в стекло больше 2 мол.% Li_2O повышает его склонность к кристаллизации. В. М.

78778. Испытание листового стекла на чувствительность к климату. Лёфлер (Prüfung von Tafelglas auf Klimaempfindlichkeit. Löffler Johannes), Glastechn. Ber., 1956, 29, № 4, 131—137 (нем.)

Описываемый метод испытания основан на том, что при взаимодействии листового стекла с влагой воздуха кремнекислота и щелочи переходят в растворимое состояние, и стекло мутнеет. Метод дает возможность измерить кол-во водорастворимых щелочей, образующихся при р-ции, и время, в течение которого наступает заметное выщелачивание. Устанавливается качеств. шкала степеней выщелачивания, отличающихся по толщине химически измененных слоев. Прибор для определения чувствительности к климату состоит из водяного термостата и погруженных в воду климатич. сосудов, представляющих собой эксикаторы, в которых поддерживаются постоянная относительная влажность и т-ра. Исследуемое стекло разрезается на пластинки, помещается на неделю в обычный эксикатор, а затем в климатич. эксикатор. Эксикатор со стеклом выдерживается в термостате 14 дней, после чего стекла вынимают и помещают на 15 мин. в сосуд с дистилл. водой. Перешедшая в р-р щелочь титруется $^1/_{100}$ н. HCl; затем стекла высушивают и определяют изменение их отражающей способности. Щелочность можно определять по pH или электропроводности р-ра. Предлагается классификация стекол по чувствительности к климату. В. М.

78779. Электродвижущая сила в паре стекло — соль. Рид (Electromotive effects in glass-salt pairs. Reed Leonard), J. Amer. Ceram. Soc., 1955, 38, № 4, 131—135 (англ.)

Найдены жидкие и твердые металлич. соли, которые в контакте со стеклом дают э. д. с., причем поверхность стекло — соль со временем разрушается. Исследовано изменение потенциала со временем для покрытых Pt трубок из стекла, содержащего нитраты Li, Na и K. Наилучшие результаты отмечаются в том случае, где наружный Pt-контакт сваривается со стеклянной трубкой, содержащей нитрат K или Na. Основные факторы, влияющие на значение потенциала: хим. и физ. природа стекла, т-ра и пределы ее изменений; продолжительность испытаний. Механизм возникновения потенциала связывается с перепадом т-ры, внутренней диффузией ионов, поглощением или выделением воды с поверхности стекла. Г. М.

78780. Изготовление фильтрующих материалов из стеклянных волокон. Уэнт, Лукас (Formation of filter materials from glass fibers. Wente Van A., Lucas Robert T.), Industr. and Engng Chem., 1956, 48, № 2, 219—222 (англ.)

Найдено, что поверхность стеклянных волокон, отнесенная к единице веса, почти пропорциональна способности стеклянной бумаги отделять от воздуха мелкие частицы при фильтрации аэрозолей. В соответствии с этим для характеристики фильтрующих свойств различных образцов стеклянного волокна предложено применять средний диаметр волокон, который может быть вычислен по ур-нию: $d_{vs} = \sqrt{4\,\rho/R}$, где d_{vs} — средний диаметр в μ и R — сопротивление слоя стеклянной бумаги толщиной 0,025 *мм* в *мм* вод. ст. Отмечено, что d_{vs} в процессе изготовления стеклянной бумаги может изменяться, в особенности при наличии связующих или поверхностноактивных в-в. Поэтому рекомендовано при изготовлении стеклянной бумаги совершенно исключать или по возможности ограничивать применение таких в-в. Ю. Д.

78781. Возможность применения изоляции из перлитов в холодильной промышленности. Блатнер (Insulation potentialities of perlite in the refrigeration industry. Blattner R. H.), World Refrig., 1955, 6, № 8, 435—436 (англ.)

Перлиты (I) представляют собой кремнеземистую лаву (стекло), в которой в большом кол-ве растворена вода (этим обусловливается их высокая пористость). Типичный состав перлитов (в %): SiO_2 69,79, Al_2O_3 14,72, Fe_2O_3

XUM

2,07, MgO 1,08, CaO 1,49, Na_2O 2,75, K_2O 3,98, H_2O 4,00 (включая п. п. п.), Cl — следы, SO_3— следы. При 20—40° их теплопроводность 0,16 *ккал/м град час*, а при —10 до +10° 0,136 *ккал/м град час*. При —180° теплопроводность I изменяется следующим образом в зависимости от об. веса: при об. в. 0,13 *г/см³* она составляет 0,02 *ккал/м град час*, а при об. в. 0,08- 0,018. Преимуществом этого материала является также то, что он негигроскопичен, огнестоек, химически инертен, не обладает запахом, не поражается грызунами. Он широко применяется в США для изоляции как холодильных, так и тепловых установок, а также при «вакуумной изоляции» (напр., для жидкого кислорода). А. П.

78782. **Шлаковая шерсть. Хечко** (La laine de laitier. Heczko A.), Silicates industr., 1955, **20**, № 11, 419—423 (франц.)

Приведен краткий обзор произ-ва шлаковой шерсти в США и описана установка производительностью 8 *т/сутки*, сооруженная по предложению автора. И. С.

78783. **Легкие пористые материалы из местного сырья. Железовская М.**, Строит. материалы, изделия и конструкции, 1956, № 4, 19—20

Описываются 2 способа произ-ва легкого пористого заполнителя (пенощебня) и технология изготовления литых пористых блоков. 1-й способ получения пенощебня из горных пород, отвальных шлаков и зол заключается в плавлении шихты в ванной печи или вагранке, вспенивании расплава паром или газообразователем ($CaSO_4$) и последующем медленном охлаждении вспененной массы. 2-й способ заключается во вспенивании расплава огненно-жидких металлургич. и котельных шлаков газообразователем, 0,5—1% которого вводится в расплав в виде эмульсии $CaSO_4$ в воде. Об. вес пенощебня 180—750 *кг/м³*, предел прочности на сжатие 20—200 *кг/см²*; обладает огнестойкостью, атмосферостойкостью и долговечностью, может быть использован как теплоизоляционный материал, а также в качестве заполнителя для легких бетонных и железобетонных изделий и конструкций. Литые пористые блоки изготовляются при заливке вспененного расплава в металлич. и керамич. формы, после чего изделия поступают в туннельную печь для кристаллизации и отжига. Об. вес блоков 400—1250 *кг/м³*, предел прочности на сжатие 30—200 *кг/см²*. А. Б.

78784. **Работа стекловаренных печей, отапливаемых генераторным газом. Броул** (Zabezpečení provozu sklářských pecí vytápěných generátorovým plynem. Broul Julius), Sklář a keramik, 1955, **5**, № 11, 254—256 (чеш.)

Способ подачи генераторного газа предохраняет стекловаренные печи от аварий. Подвод газа к печи и его отключение осуществляются при наличии двух водяных затворов. Способ дает возможность быстро и надежно включать и отключать газ, что позволяет в случае угрозы аварии осуществить необходимые мероприятия не только у печи, но и на газогенераторной станции. Приведены схемы подачи при включенном и выключенном положениях газопровода. Д. Ш.

78785. **Экстренные горячие ремонты ванных стекловаренных печей. III. Шульц** (Zur Behebung akuter, betriebsgefährdender Defekte an Glasschmelzwannen unter Feuer. III. Schulz Ernst O.), Sprechsaal Keramik-Glas-Email, 1953, **86**, № 12, 292—294 (нем.)

Описывается конструкция протока в ванных печах с разделенными бассейнами, а также схема и порядок ее ремонта. Перечисляются срочные мероприятия при разъедании протока (вытекание стекломассы наружу). Приводится устройство загрузочного кармана ванной печи, его рациональное крепление (обвязка). Особо разбирается вопрос об устойчивости арочного свода кармана и применение искусств. его охлаждения. Предыдущее сообщение II см. РЖХим, 1955, 4260. М. С.

78786. **Тепловое хозяйство средневековых стекловаренных печей. Калерт** (Die Wärmewirtschaft mittelalterlicher Glasschmelzöfen. Kahlert Wolfgang), Glastechn. Ber., 1955, **28**, № 12, 483—485 (нем.; рез. англ., франц.)

В своих исследованиях старых стекол Гейльман указал на то, что составы масс для варки средневековых стекол требовали т-ры порядка 1300—1350°. В связи с этим возник вопрос, можно ли в старых печах получить столь высокие т-ры. Определение производственной т-ры для стекловаренной печи Теофилуса проведено двумя путями. В первом случае вычисляли теоретич. т-ру горения и, задавшись отношением теоретич. т-ры горения к действительной, вычисляли последнюю. Во втором случае определяли тепловое излучение пламени. В обоих вычислениях получили совпадающие результаты, примерно между 1400 и 1500°. Этот расчет позволил доказать, что расход тепла на 1 *кг* стекла у средневековых печей был в 20 раз больше.

См. также РЖХим, 1956, 47747. Н. Ф.

78787. **Металлизация стекольных форм специальными сплавами.**—(Armstrong uses fusion — bonded alloy castings on glass blank molds.—), Glass Ind., 1955, **36**, № 3, 145, 169 (англ.)

Металлизация чистовых стекольных форм спец. сплавами повышает срок службы форм в 5—6 раз; при этом снижается расход смазки, благодаря чему на стенках форм отлагается меньше углерода и повышается качество поверхности бутылок. Толщина наносимого на форму первоначального слоя металлизации ~0,5 *мм*, при окончательной обработке снимается ~0,25 *мм*; после чего на форме остается непористый износостойкий защитный слой. Такую защищенную форму достаточно смазывать один раз в 7 час., обыкновенная форма смазывается каждые 20 мин. Сплав № 4 состоит из Ni, Cr и B и имеет твердость 35—40 по Роквеллу, уд. вес 8,22 и т. пл. 1107°, а также обладает большой прочностью на удар и на истирание. Разработаны защитные сплавы для плунжеров и быстро изнашивающихся деталей дробилок для боя; некоторые сплавы могут наноситься методом дуговой сварки; сплав может также наносится в виде пасты, которая затем наваривается на поверхность металла при помощи вольтовой дуги. Для работы пистолета-распылителя необходимо иметь баллон с кислородом или ацетиленом и сжатый воздух под давлением 4,2 *кг/см²*, расходуемый в кол-ве 0,28 *м³/мин*. С. И.

78788. **Влияние поверхностной пленки на процесс шлифовки стекла. Троицкий А. В.**, Стекло и керамика, 1956, № 5, 3—7

Исследовано влияние на процесс шлифовки пленок значительной толщины, образованных на двухкомпонентном натриевом стекле при обработке р-рами различных солей (KCl, $CaCl_2$, Cu_2Cl_2, NaCl) и водой при повышенных т-рах. Шлифовка образцов стекла площадью 10 *см²* производилась на станке при давл. 210 *г/см²* песком с размерами зерен 200—150 *μ*. Длительность каждого опыта составляла 1 мин. Поверхность стекла, предварительно обработанная водой и р-рами солей (кроме NaCl), сошлифовывается быстрее, чем необработанная. Причину этого автор усматривает в выщелачивающем и растворяющем действии воды и р-ров солей. Вторая серия опытов проводилась при добавлении в абразивную суспензию различных кол-в солей $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ и NaCl. Установлено, что при увеличении конц-ии этих солей в суспензии до известного предела производительность процесса шлифовки двухкомпонентного, а в случае NaCl и многокомпонентного стекла увеличивается, что связано с уменьшением в этих условиях толщины поверхностной пленки. Поверхностная пленка тормозит процесс шлифовки стекла. А. К.

78789. **Процесс полировки стекла. Каллер** (Der Polierprozeß von Glas. Kaller Adolf), Naturwissenschaften, 1956, **43**, № 7, 156 (нем.)

В соответствии с результатами своих исследований автор рассматривает процесс полировки как сложный комплекс хим. взаимодействий между поверхностью стекла, водой, смоляным или войлочным полировальником и полирующим порошком. Первичное воздействие зерен полирующего порошка на стекло заключается в истирании последнего с удалением частиц величиной от 10^{-7} до 10^{-4} *см*. В результате наступающего при этом измельчения кристаллов полирующего порошка образуются или обнажаются уже имеющиеся в кристаллич. решетке дефектные места, напр. в виде «катионных или анионных дыр», обладающие большой хим. активностью. В дальнейшем при взаимодействии частиц полирующего порошка со стеклом в процессе полировки они прочно связываются с поверхностными молекулами, способствуя их удалению. А. К.

78790. **Проблема цека. Вильямсон** (The problem of crazing. Williamson W. O.), Brit. Clayworker, 1955, **64**, № 763, 236—238 (англ.)

См. РЖХим, 1956, 33205.

78791. **Годовой отчет Нидерландского керамического общества за 1955 г. Гейн** (Jaarverslag 1955 van de Nederlandse Keramische Vereniging. Gijn G. van), Chem. weekbl., 1956, **52**, № 23, 413—415 (голл.)

78792. **Керамические сырые материалы. IV. Сравнительное изучение восстанавливающей способности адсорбированных оснований. Чаттерджи, Дас-Гупта. V. Сравнение CaO, $Ca(OH)_2$ и $CaCO_3$ как составных частей керамических изделий. VI. Влияние температуры и давления на катионообменную емкость различных глин. Чаттерджи** (Ceramic raw materials. IV. Comparative study of the reducing power of adsorbed bases. Chattarjce Sarojkumar, Das Gukta N. H. V. A. comparison of lime, calcium hudroxide and carbonate as constituents for ceramic wares. VI. Effect of temperature and pressure of the base-exchange capacity of different clays. Chatterjee Saroj Kumar), J. Indian Chem. Soc., Ind., and News Ed., 1953, **16**, 201—206; 1954, **17**, 164—170, 1955, **18**, № 1, 17—21 (англ.)

IV. Изучалась восстанавливающая способность катионов Na^+, K^+, Ca^{2+} и Mg^{2+} в глинах при различных атмосферных условиях. Сравнение относительной восстанавливающей силы этих катионов по отношению к Fe^{3+} различных насыщ. основаниями свободных от примесей глин показывает, что ион K^+ обладает большей и ион Mg^{2+} меньшей активностью. Установлено, что ион K^+ более активен, чем ион Na^+. Порядок восстанавливающей способности катионов: $K^+ > Na^+ > Ca^{2+} > Mg^{2+}$. Степень активности щел. металлов резко выражена в случае каолина и менее — в огнеупорной глине (особенно в иле).

Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 21, 13190 a. V. R. Power.

V. Керамич. смесь, содержащая Fe_2O_3, показала частичное восстановление Fe_2O_3 до FeO при обжиге с $Ca(OH)_2$ при 400, 900, 1350°. CaO или $CaCO_3$ были менее эффективны в восстановлении Fe_2O_3, чем $Ca(OH)_2$. Быстро охлажд. образцы показали большее восстановление, чем образцы охлажд. медленно. Во всех случаях чем выше отношение $FeO : Fe_2O_3$, тем светлее окраска черепка керамич. изделия. Механизм р-ции не объясняется, но органич. составные части глин не являются важным фактором в восстановлении Fe_2O_3.

Chem. Abstrs.1955, **49**, № 22, 16376 g. Walter Clavan).

VI. Установлено, что обменная емкость керамич. глин, определяемая по поглощению Ba^{2+} из р-ров ацетата Ba при нагревании, проходит через максимум при 60°, после чего падает, опускаясь (при 90°) ниже исходного значения. Увеличение давления выше 1,4 *кг/см²* постепенно снижает емкость, которая почти исчезает при 2—3 *кг/см²*. Влияние давления сказывается сильнее при повышенной т-ре. III часть см. J. Indian Chem. Soc. Ind. and News, 1952, **15**, 189—191. В. А.

78793. **Контроль качества. II. Симкок** (Quality control — 2. Simcock J. H.), Ceramics, 1955, **7**, № 73, 18—22 (англ.)

Приводятся особенности и возможности применения статистич. контроля в керамич. произ-ве. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 65727. В. Я.

78794. **Свойства пьезоэлектрической керамики в системах твердых растворов титанат свинца — цирконат свинца — окись свинца: окись олова и титанат свинца — гафнат свинца. Джафф, Рот, Марцулло** (Properties of piezoelectric ceramics in the solid-solution series lead titanate — lead zirconate — lead oxide: tin oxide und lead titanate — lead hafnate. Jaffe B., Roth R. S., Marzullo S.), J. Res. Nat. Bur. Standards, 1955, **55**, № 5, 239—254 (англ.)

Рассмотрены диэлектрич. и пьезоэлектрич. свойства составов в системах: $PbTiO_3$— $PbZrO_3$, $PbTiO_3$— PbO : SnO_2, $PbTiO_3$— $PbZrO_3$— PbO : SnO_2, $PbTiO_3$— $PbHfO_3$ и $PbZrO_3$— PbO : SnO_2. Показано, что из материалов, по составу близких к границам морфотропных превращений между двумя сегнетоэлектрич. фазами твердых р-ров, могут быть получены керамич. преобразователи энергии со свойствами, устойчивыми в широком интервале т-р. Все рассмотренные составы обладают т-рой Кюри>175°. Ромбоэдрич. состав $Pb(Ti_{0,45}Zr_{0,55})O_3$ при т-рах ~275° имеет высокий радиальный коэфф. связи, превышающий 0,3, и самую высокую (при комнатной т-ре) константу g_{31}, равную $11,7 \cdot 10^{-3}$ в *м/ньютон*. Из ряда составов в тройной системе $PbTiO_3$— $PbZrO_3$— PbO : SnO_2, содержащих 30% PbO : SnO_2, тетрагональный состав, ближайший к морфотропной границе, имеет самую высокую величину d_{31}, равную $74 \cdot 10^{-12}$ *к/ньютон*. Ромбоэдрич. состав, ближайший к морфотропной границе, показал наименьшее изменение частотной константы с т-рой в интервале 25—225°, не превышавшей 2%. Свойства твердых р-ров в системах $Pb(Ti, Hf)O_3$ и $Pb(Ti, Zr)O_3$ оказались подобными. А. Ч.

78795. **Применение керамики в вакуумных электронных лампах. Манфреди, Нолт** (Applications of ceramics to vacuum tubes. Manfredi R. E., Nolte H. J.), Amer. Ceram. Soc. Bull., 1956, **35**, № 3, 105—107 (англ.)

Керамические цилиндры и диски (из форстерита или спеченного глинозема), как детали вакуумных оболочек электронных ламп, по сравнению со стеклянными цилиндрами и дисками обеспечивают работу электронных ламп при значительно больших частотах, мощностях и т-рах. Они также отличаются большей прочностью, меньшими диэлектрич. потерями при низких т-рах и меньшим повышением этих потерь с повышением т-ры. Керамич. детали механически легко обрабатываются и могут быть получены с большей точностью размеров; благодаря их более высокой т-ре размягчения весь процесс изготовления электронных ламп значительно упрощается. Описана методика спаивания керамики с металлом с применением смеси порошков молибдена и марганца. А. Ч.

78796. **Применение керамических деталей в импульсных клистронах большой мощности. Ла-Фордж** (Application of ceramic sections in high-power pulsed klystrons. La Forge Louis H. Jr), Amer. Ceram. Soc. Bull., 1956, **35**, № 3, 117—122, 127 (англ.)

По своим электромеханич. свойствам обычные стекла не выдерживают жестких условий работы в качестве окон волноводов в импульсных клистронах высокой мощности (до 30 *Мвт*). Применение для этих целей окон из спеченного высокоглиноземистого материала обеспечивает достаточную вакуум-плотность системы. Такие окна хорошо противостоят резким изменениям т-ры при изготовлении и сборке клистрона и менее резким — при его эксплуатации. Детально рассмотрено спаивание высокоглиноземистой керамики с металлом на основе системы Mo— Mn. А. Ч.

78797. Явление старения в титанате бария. Мак-Куорри, Бьюссем (The aging effect in barium titanate. McQuarrie M. C., Buessem W. R.), J. Amer. Ceram. Soc. Bull., 1955, **34**, № 12, 402—406 (англ.)

Исследовано старение (понижение диэлектрич. проницаемости со временем) поликристаллич. титаната бария в зависимости от исходных материалов, режима обжига и некоторых добавок. Показано, что явление старения свойственно только сегнетоэлектрич. модификации титаната бария, при этом первоначальная емкость образца после определенного промежутка времени (старения) может понизиться примерно на 20%. Нагревание «состарившегося» образца выше т-ры Кюри восстанавливает емкость образца до его прежнего уровня. Чем ближе т-ра при которой измерено старение, к т-ре Кюри (на восходящей кривой емкость — т-ра), тем выше скорость старения. Показано также, что старение зависит от степени тетрагональности сегнетоэлектрика, то есть скорость старения тем больше, чем ближе отношение c/a к единице. Описана методика измерения старения. А. Ч.

78798. Двойникование доменов в керамическом титанате бария. Кук (Domain twinning in barium titanate ceramics. Cook William R., Jr), J. Amer. Ceram. Soc., 1956, **39**, № 1, 17—19 (англ.)

Рассмотрены некоторые особенности двойникования в доменной структуре титаната бария. А. Ч.

78799. Микроисследование титаната бария. Контолеон, Томлинсон (Micro-examination of barium titanate. Kontoleon D., Tomlinson J.), Metal Progr., 1956, **69**, № 5, 98, 100, 102 (англ.)

Метод получения непрозрачных шлифов поликристаллич. титаната бария состоит в последовательной шлифовке образцов наждачной бумагой № 240, 400, 600 во влажном состоянии, грубой и тонкой полировке (фетровый круг, умеренно ворсистое сукно) и последующем травлении поверхности образца в разб. смеси к-т (вода + 1/2% смеси, состоящей из 1 ч. конц. HF и 2 ч. конц. HNO_3). А. Ч.

78800. Использование угля, генераторного и городского газов или мазута как топлива в печах для обжига электрофарфора. Ридер (Einiges über den Einsatz von Kohle, Generatorgas, Stadtgas oder Öl als Brennstoff bei keramischen Öfen für Elektroporzellan. Rieder M.), Sprech saal Keramik, Glas, Email, 1956, **89**, № 7, 140—142 (нем.)

Рассматриваются различные топлива с точки зрения использования их для обжига электрофарфора в горнах и туннельных печах. При выборе горючего определяющими являются два фактора: калорийность и стоимость. Для сравнения затраты горючего на обжиг 1 *т* электрофарфора выражаются в калориях, а стоимость 1000 калорий, полученных от сгорания того или иного материала, в немецких марках. Указывается, что при обжиге в крупных горнах затраты при использовании жидкого или газообразного топлива снижаются на 30% по отношению к углю. При обжиге в туннельных печах наиболее успешно используется городской газ, хотя наиболее экономичным является генераторный. Проблема использования горючих масел в керамич. пром-сти находится в стадии разрешения. Г. М.

78801. Влияние агрессивных вод на разрушение кирпича в кладке. Рысь Н., Строит. материалы, изделия и конструкции, 1956, № 6, 30—31

Образцы кирпича, выдержавшие 15-кратное замораживание, периодически помещались на 1 час в 2%-ный р-р солей $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, NaCl, Na_2S, а также для сравнения в чистую воду. Затем сушились 3,5 часа. Проведено 100 циклов испытаний с высушиванием образцов до постоянного веса через каждые 10 циклов. Причиной разрушения кирпича в кладке под действием растворимых солей является капиллярный подсос агрессивных вод, содержащих $MgSO_4$ и Na_2SO_4, и образование кристаллогидратов в капиллярах. NaCl и Na_2S не разрушают кладку, а дают на поверхности кирпича только выцветы. И. Б.

78802. О морозостойкости изделий грубой керамики. Шлегель (Beitrag zur Frostbeständigkeit grobkeramischer Erzeugnisse. Schlegel Hans), Tonind.-Ztg, 1955, **79**, № 15—16, 236—239 (нем.)

Приведено подробное описание дилатометра (Д) и методики определения морозостойкости (М) изделий грубой керамики, разработанных в Горной академии (Клаусталь, ФРГ), описанных ранее (РЖХим, 1956, 65747). Получены дилатометрич. кривые для 4 групп изделий, отличающихся по М. Приведена таблица испытаний на Д 18 видов черепицы. Из таблиц видно, что совпадение показателей М, определенных на Д и по коэфф. насыщения, наблюдается редко. С. Г.

78803. Повышение морозостойкости черепицы обработкой ее силиконом. Бергман (Kann man durch Silicon-Behandlung die Frostbeständigkeit von Dachziegeln verbessern? Bergmann K.), Ziegelindustrie, 1956, **9**, № 2, 47—50 (нем.)

Изучалось влияние обработки черепицы с различной структурой черепка р-ром силикона (С) на ее морозостойкость в зависимости от способа обработки и т-ры окружающей среды. Для исследования использована черепица различной формы, изготовленная из тощих и жирных глин, покрытая или не покрытая с одной стороны ангобом Пропитывание черепицы С производилось обрызгиванием и погружением ее в С на 3,6 и 8 мин. Приведена методика испытания на морозостойкость: пропитанные образцы черепицы, нагретые до 150°, обрызгивались в течение 6 час. водой при т-ре 8°, после чего замораживались в течение 8 час. при —15°. Исследования показали, что морозостойкость черепицы повысилась. Лучшим способом пропитки является погружение черепицы в р-р С. Показана глубина проникновения С в зависимости от способа обработки. Д. Ш.

78804. Формование изделий из илистых глин. Альвизе (L'étirage à la mouleuse des terres franches. Alviset L.), Terre cuite, 1954, № 30, 28—35 (франц.)

Исследованные глины имели следующий хим. состав (в %): Al_2O_3 9—12, SiO_2 68—80, Fe_2O_3 3—5, CaO 0—1,5, R_2O 3, п. п. п. 3—4. Для улучшения pH таких глин необходима обработка их р-ром Na_2CO_3. Опыты в производственных условиях показали, что лучшие результаты (отсутствие драконова зуба при формовке) получаются при определенных условиях обработки. Если глина, поступающая из карьера, может принять $\leqslant$5% воды по отношению к весу в сухом состоянии, то берется р-р, содержащий 150 *г/л* Na_2CO_3; если же глина такого кол-ва воды не принимает, то используется более конц. р-р ($\sim$400 *г/л*). В обоих случаях надо следить за тем, чтобы т-ру р-ра держать $\sim$35°, что соответствует лучшей растворимости Na_2CO_3 в воде. Na_2CO_3 следует применять только безводн. Необходимо строго соблюдать указанные условия, так как при недостатке соды не получается никакого положительного эффекта, а при избытке ее происходит коагуляция глины или «тиксотропия», т. е. флюидификация глины в формовочной машине или фильере под воздействием механич. усилий. Л. Д.

78805. Практические коррективы к теории сушки. Синор (Practical modifications of drying theory. Seanor J. George), Brick and Clay Rec., 1956, **128**, № 5, 98—99, 106 (англ.)

Даны рекомендации по видоизменению методов сушки применительно к конкретным условиям. Размеры изделия влияют на режим сушки, поэтому рекомендуется не экономить на сушке. Свойства глины и влажность сырца являются важными факторами, влияющими на сушку. Уменьшение высоты садки с 14 до 12 кирпичей сокращает брак. В. З.

78806. Обжиг сырца-кирпича повышенной влажности.

Шапошников Д. А., Стр-во предприятий нефт. пром-сти, 1956, № 3, 23—24

Описан метод обжига сырца-кирпича повышенной влажности (16—18% вместо 6—8%) путем ввода в массу добавок угольного шлама, опилок и шамота в различных соотношениях. Этим ускоряется влагоотдача и приобретается достаточная прочность сырца для загрузки его в печь. Этот метод обжига успешно освоен Салаватским кирпичным з-дом № 2. Разработан и внедрен ряд мероприятий по садке и обжигу кирпича. Описанный метод позволил повысить производительность сушил в два раза и обеспечить съем с 1 $м^3$ обжигового канала 2000 шт. кирпичей в месяц. Приведен температурный режим обжига сырца в 22-камерной печи. Д. Ш.

78807. **Обжиг сырца формовочной влажности. Михальчиков Н.**, Строит. материалы, изделия и конструкции, 1956, № 6, 25—27

Описывается опыт освоения обжига сырца формовочной влажности на Ивановском кирпичном з-де, где осуществлены мероприятия по обеспечению печи свежеспрессованным вакуумированным сырцом и по устройству в ней дополнительного жарового канала с перекидными железными коробами. Рассматривается метод садки с использованием 38,6% свежесформованного сырца. Приводятся режим и температурная кривая обжига. Переход на обжиг сырца формовочной влажности значительно увеличил время работы печи в году. Д. Ш.

78808. **Производство римского кирпича. Бруэр** (Manufacture of Roman Brick. Brewer Robert C.), Amer. Ceram. Soc. Bull., 1954, **33**, № 4, 117—119 (англ.)

Излагается опыт изготовления римского кирпича (К) из очень плотного глинистого сланца. К после обжига имеет коричневый цвет различных оттенков. Изготовляется пластич. способом и методом полусухого прессования. Другие цвета получаются погружением К в соответствующий р-р перед обжигом или пульверизацией р-ра на уже обожженный К. От способа размещения римского К в печи зависит получение цвета темно-красного, светло-красного и желто-оранжевого. Для получения светлых оттенков обжиг К ведут в печах с верхней топкой. И. М.

78809. **Производство кирпича в Швеции. Шписс** (Die schwedische Ziegelindustrie. Spiess H. G.), Ziegelindustrie, 1956, **9**, № 2, 58—62 (нем.)

Лицевой поверхности облицовочного кирпича путем соответствующих приспособлений при формовке придается шероховатость. Д. Ш.

78810. **Технология производства плиток «Кервит». Корах** (Theorie und Technologie der Kervitplattenherstellung. Korach M.), Acta techn. Acad. sci. hung., 1956, **14**, № 3—4, 439-462 (нем.; рез. русс., англ., франц.) См. РЖХим, 1956, 40342

78811. **Бескапсельный обжиг облицовочных плиток в Венгрии. Романов П. Р.**, Стекло и керамика, 1956, № 6, 26

Для бескапсельного бисквитного обжига плиток в Венгрии применяют вагонетки с канализированным подом. Под вагонетки выстилается шамотными плитами, на каждую из которых устанавливается стопка сырых плиток по 100 шт. Сверху стопки плиток перекрываются снова шамотными плитами, на которые устанавливаются изделия строительного фаянса. Обжиг производится в полумуфельной туннельной печи системы Дресслера при 1200°. Продолжительность обжига ~54 часа при цикле толкания вагонетки 70 мин. Г. М.

78812. **Глазурованные каменно-керамические трубы. Сингер** (Salt-glazed vitreous clay pipes. Singer Felix), Corros. Technol., 1956, **3**, № 5, 147—150 (англ.)

Дренажные и канализационные керамич. трубы, по сравнению с бетонными, отличаются значительно большей устойчивостью против корродирующего влияния воды и растворенных в ней соединений. Бетонные трубы разрушаются ничтожными конц-иями угольной к-ты (0,001%), р-рами различных органич. и неорганич. к-т, солей и соединений, даже чистая вода, действующая в течение длительного периода, вызывает коррозию. Данные эксплуатации и лабор. испытания показали, что керамич. трубы являются самым надежным материалом для подземной транспортировки чистых и сточных вод. М. Ф.

78813. **Туннельная печь в кирпичном производстве. Шпоркенбах** (Der Tunnelofen für die Ziegelindustrie. Sporkenbach), Ziegelindustrie, 1954, 7, № 16, 633 634, 636, (нем.)

Наиболее простыми и пригодными для обжига кирпича являются туннельные печи, работающие на твердом топливе. Мнение о росте производительности при увеличении плотности садки является ошибочным. Н. Ф.

78814. **О применении туннельной печи в кирпичном производстве. Фростерус** (Gesichtspunkte für die Verwendung des Tunnelofens in der Ziegelindustrie. Frosterus Erik G.), Ziegelindustrie, 1954, **7**, № 22, 911—914 (нем.)

Различают 2 типа туннельных печей (ТП): 1) отапливаемые сверху и 2) отапливаемые сбоку. ТП 2-го типа имеют следующий недостаток: средние слои садки нагреваются меньше боковых; это ограничивает ширину туннеля, а также производительность ТП. В ТП 1-го типа можно использовать любое топливо (мазут и разнообразные сорта угля). Общие затраты тепла при обжиге красного кирпича 460 *ккал* на 1 *кг* готовой продукции. Вычисление затрат капиталовложений показало большую рентабельность ТП по сравнению с камерными. Н. Ф.

78815. **Обжиг генераторным газом в непрерывнодействующих печах. Иттнер** (Brennen mit Generatorgas in kontinuierlichen Öfen. Ittner P.), Ziegelindustrie, 1954, **7**, № 9—10, 382—384 (нем.)

78816. **Обжиг кирпича в кольцевой печи. Хёфер** (Das Ziegelbrennen im Ringofen. Höfer E.), Ziegelindustrie, 1954, **7**, № 23, 955—956 (нем.)

В результате приведенного подробного расчета потребления угля для обжига кирпича в кольцевой печи, затраты его составляют 134,5 *кг* на 1000 кирпичей. Однако имеются предприятия, где расход угля достигает 250 *кг*. Это указывает на работу с большим избытком воздуха и на неполноту сгорания углерода. Сгорание углерода до CO соответствует 69,4% потери тепла. Поэтому надо стремиться к полноте сгорания при миним. избытке воздуха. Для этого необходимо: ограничивать колебания т-ры во время засыпки; уменьшать порции угля; стремиться к увеличению площади горения угля и равномерному распределению воздуха для горения; сила тяги должна быть такова, чтобы не увеличивать избыток воздуха. Все эти требования нельзя полностью удовлетворить при ручной засыпке топлива. Н. Ф.

78817. **Использование отходящего тепла кольцевых печей. Гёц** (Verwertung der Abwärme von Rundöfen. Götz M.), Keram. Z., 1954, **6**, № 5, 222—224, 223 (нем.)

78818. **О соблюдении разделения на зоны кольцевой и „зигзаг" печей, с учетом резервной зоны. Дюрре** (Betrachtung über das Einhalten der Zoneneinteilung im Ring- und Zick-Zack-Ofen unter besonderer Berücksichtigung der Reservezone. Dürre Artur), Silikattechnik, 1955, **6**, № 10, 443—444 (нем.)

Неравномерность садки и выгрузки кирпича при равномерной скорости огня неизбежно ведет к изменению размеров отдельных зон и к увеличенному расходу топлива. Большое значение имеет также рациональная величина отдельных зон печи, в особенности резервной. Тот факт, что многие печи дают <1000 шт. кирпича с 1 $м^3$ печного объема в месяц, часто объясняется неравномерностью работы печи. Вышеприведенные замечания служат основой для составления плана садки, выгрузки и продвижения огня. При графич. разработке этого плана кольцевая печь изображается в виде кольца, на котором обозначаются положения камер и положение зон в течение недели. Н. Ф.

XUM

78819. Управление газовыми потоками в кольцевой и „зигзаг" печах. Жуковский (Die Strömungsführung im Ring- und Zickzackofen. Zukowski Hans), Ziegelindustrie, 1954, 7, № 23, 957 (нем.)

Управление газовыми потоками является одной из основных проблем обжига. Печные газы и воздух должны двигаться с одинаковой скоростью по всему сечению печи. Более быстрое продвижение огня вызывает большее кол-во дымовых газов и поэтому при подсасывании паразитного воздуха уменьшается производительность. Для достижения максим. производительности при миним. затратах необходимо соблюдать определенное соотношение между плотностью садки, кол-вом газов (дымовые газы и избыток воздуха) и продвижением огня. На этой основе возможно более легкое продвижение огня и одновременное сокращение зоны охлаждения и снижение брака. Н. Ф.

78820. Улучшение условий и повышение производительности труда в кольцевых печах керамического производства. Рихтер, Хёингхаус (Ein Weg zur Verbesserung der Arbeitsbedingungen in Ringöfen der keramischen Industrie und zur Erzielung einer Leistungssteigerung. Richter W., Höinghaus W.), Ziegelindustrie, 1956, 9, № 12, 440—442 (нем.)

Описана конструкция установки, позволяющая резко улучшить условия труда при выгрузке обожженной продукции из кольцевых печей. При помощи форсунок в пустых камерах печи создается водяной туман, который превращается в пар, охлаждая при этом окружающую среду в течение 13 час. работы с 138 до 38°. Относительная влажность в зоне выгрузки повышается от 4 до 50—60%. Д. Ш.

78821. Конструктивное развитие ленточного шнекового пресса в Германии. Фогт (100 Jahre Schneckenstrangpresse — Von der «Tohnschraube» zum Vakuumaggregat. Vogt Erdmann), Silikattechnik, 1955, 6, № 11, 491—493 (нем.)

78822. Сухое смешивание сырья на заводе полуостеклованной хозяйственной посуды. Дейвис (Dry mixing in a semi-vitreous dinnerware plant. Davis Harry E.), Amer. Ceram. Soc. Bull., 1956, 35, № 4, 159—160 (англ.)

Описаны устройство и шестилетний опыт эксплуатации установки сухого смешивания сырьевых материалов в произ-ве полуостеклованных керамич. изделий. По сравнению с обычным мокрым шликерным способом применение установки сухого смешивания позволяет сэкономить ≥50% рабочей площади и 20% стоимости оборудования. Согласно данному методу, сухую шихту увлажняют заранее приготовленным шликером. Вода в глиномешалку, как правило, не подается. Увлажнение шликером следует проводить возможно более быстро — в течение 1,5 мин. Медленное увлажнение приводит к прилипанию массы к бегунам и скольжению ее по дну смесителя. Шликерный р-р поддерживается при миним. плотности 1,47. В качестве разжижителя шликера применялся спец. препарат, приготовленный из натриевого полифосфата, обезвоженного силиката натрия и небольшого кол-ва сульфированного углеводорода. Электролит вводился в кол-ве 0,1%. Содержание же его в готовой шихте составляет только лишь 0,03%. А. Б.

78823. Новое в обработке сортовой посуды. Паничкин С. Е., Игнатов Н. Н., Баранов Т. М., Стекло и керамика, 1956, № 6, 24—25

Рационализатор-шлифовщик С. Е. Паничкин предложил наносить на сортовую посуду широкую грань вместо двух за один прием, исключая грубую шлифовку. Для этого на станок устанавливается мелкозернистый песчаниковый или алундовый круг необходимой толщины, соответствующий профилю грани обрабатываемого изделия. Введение этого способа позволяет улучшить качество изделий и дает большую экономию времени. Г. М.

78824. О прогрессе в области кольцевых печей для обжига фарфора. Хербст (Über einen Fortschritt auf dem Gebiet der Rundöfen für Porzellan. Herbst Heinrich), Silikattechnik, 1954, 5, № 12, 526 (нем.)

Среди специалистов распространено мнение, что качество изделий возрастает с длительностью обжига. Но длительный обжиг, помимо затягивания всего процесса произ-ва, ведет к увеличению расхода топлива. Г. Барцик разработал ускоренный режим обжига фарфора в кольцевой печи. Этот метод основан на переходе к газовому обжигу и на отыскании оптимальных скоростей обжига. Опробование метода дало весьма удовлетворительные результаты. Продолжительность обжига сокращена на 28%, экономия угля достигла 25%. Н. Ф.

78825. Опыты с керамическими туннельными печами. Эгбертс (Erfahrungen mit Keramik-Tunnelöfen. Egberts B.), Elektrizitätswirtschaft, 1954, 53, № 4, 106—107 (нем.)

На потребление энергии туннельными электропечами влияют длина печи, время обжига, подвод воздуха и др. Однако основной причиной повышенного потребления электроэнергии является неправильный подвод воздуха. В новых печах часть отсасываемого воздуха вновь вдувается сверху в зону подогрева печи, что приводит к ликвидации перепада т-р по верху и низу садки. Посредством усовершенствования садки на вагонетки достигнута экономия в потреблении электроэнергии, расход которой в результате вышеуказанных мероприятий снизился более чем в два раза. Для регулировки т-ры в печи предусматривается как изменение напряжения, так и выключение отдельных нагревательных элементов. При этом конденсируется улетучившаяся часть глазури (окислы Pb, B и Ca), которая в соединении с кремнекислотой футеровки образует массу, сильно влияющую на продолжительность существования нагревательных спиралей. Исходя из экономич. соображений, электропечи целесообразно применять только для обжига тонкой и художественной керамики. Н. Ф.

78826. Регулирование мощности туннельных печей в керамической промышленности. Эгбертс (Leistungsregelung für Keramik-Tunnelöfen. Egberts B.), Elektrizitatswirtschaft, 1955, 54, № 5, 137—138 (нем.)

Для экономич. эксплуатации туннельных электропечей (ТЭ) в произ-ве тонкой и художественной керамики определяющим являются в первую очередь конструкция и физ. свойства строительных материалов ТЭ и стоимость тока. Стоимость тока пытаются снизить путем увеличения времени использования ТЭ (3 смены). Регулирование мощности ТЭ решает следующие задачи: нагревательные элементы должны быть нагружены током возможно равномерно, а напряжение сохраняться стабильным. Если ТЭ снабжены регулирующими трансформаторами, эти требования выполнимы. Регуляторы напряжения могут одновременно использоваться для продления срока службы нагревательных элементов при увеличении сечения их и снижении напряжения. Н. Ф.

78827. Задачи огнеупорной промышленности в свете решений XX съезда КПСС. Огнеупоры, 1956, № 2, 49—53

Намечены задачи огнеупорной пром-сти Союза в свете решений XX съезда КПСС на шестой пятилетний план. Необходимо развить промышленное произ-во электроплавленых огнеупоров (О), увеличить выпуск карборундовых, углеродистых, графитошамотных, легковесных О и организовать произ-во спец. О из чистых окислов, а также обеспечить значительное повышение качества различных специализированных О и увеличить мощности по произ-ву О на Востоке. Должно быть расширено конструирование новых машин и усовершенствованы конструкции существующих прессов и печей. Необходимо перейти от механизации и автоматизации отдельных участков к комплексной механизации и автоматизации процессов в целом и шире внедрять автоматику в контроль произ-ва. В. З.

78828. Химия огнеупоров. Флод (Trekk av ildfastmaterialenes kjemi. Flood H.), Tidsskr. kjemi, bergves. og metallurgi, 1956, **16**, № 3, 44—50 (норв.)

Обзорный доклад. Библ. 12 назв. К. Г.

78829. Огнеупоры. Часть I, II, III, IV. Николсон (Refractories — I, II, III, IV. Nicholson O. P.), Metal Ind., 1956, **88**, № 9, 165—167; № 10, 189—192; № 11, 209—212; № 12, 230—232 (англ.)

I. Дано общее понятие об огнеупорах, их классификации и сформулированы проблемы, стоящие перед технологией произ-ва огнеупоров.

II. Критически рассмотрены известные методы определения свойств огнеупоров: хим. анализ, определения при комнатной т-ре и то же — при высоких т-рах. Вследствие широкого разброса данных этих определений наибольшее значение в настоящее время приобретает применение методов математич. статистики для расчета средних значений свойств огнеупорных изделий.

III. Обосновываются целесообразность, необходимость и области применения петрографич. и рентгеноструктурного анализов для изучения строения и свойств огнеупоров.

IV. Рассмотрены и описаны достоинства и недостатки дифференциально-термич. анализа огнеупорного сырья, способы определения коэфф. термич. расширения, теплоемкости и теплопроводности огнеупорных материалов. В. З.

78830. Ответственные огнеупорные изделия на основе новоселицкого каолина. Жихаревич С. А., Крушель Л. Е., Огнеупоры, 1956, № 3, 97—102

Изучены свойства новоселицкого каолина (НК), месторождение которого находится вблизи станции Россоховатка, Киевской области. Хим. состав сырого НК (в %): SiO_2 43,32, Al_2O_3 38,60, TiO_2 1,52, Fe_2O_3 0,60, CaO 0,66, MgO следы, R_2O 0,38, п. п. п. 14.92; огнеупорность 1790°, он относится к числу тонкодисперсных вторичных каолинов с содержанием частиц $< 1\ \mu$ 41%; уже при 1400° водопоглощение спекшегося НК равно 3,38%, кол-во муллита составляет 63%. Шамот из НК готовили пластич. способом с обжигом брикета при 1480° с выдержкой в течение 4 час. Образцы с миним. пористостью (8,8%) получены из полусухих масс, содержащих 80% шамота и 20% часов-ярской глины при т-ре обжига 1450°. На опытном з-де пластичным формованием и полусухим прессованием изготовлены опытные партии кирпичей при т-ре обжига 1450°. Опытные кирпичи из новоселицкого каолина обладали следующими свойствами: содержание основных окислов SiO_2 51,3—52,6%, Al_2O_3 44,9—42,8, огнеупорность 1770—1780°, пористость 8,9—15,0, об. в. 2,25—2,43 *г/см*³, предел прочности при сжатии 205—660 *кг/см*², деформация под нагрузкой 2 *кг/см*² при 1560—1580°, 4%-ное сжатие 1590—1610°, дополнительная усадка при 1600° 1,2—1,9%. Опытными кирпичами выкладывали первые 2 ряда от дна ковша, в котором производилась разливка агрессивной Mn-стали в течение 60—65 мин; остальные ряды стенок выкладывались из шамотного ковшевого кирпича Часов-Ярского з-да. Кол-во плавок в ковшах с опытным кирпичом составляло 8—12 за кампанию вместо 5—8 при обычном кирпиче. Разъедание кирпича из НК составляло в среднем за плавку 4,25—4,87 *мм* против 13,9 в среднем для обычного шамотного, т. е. было $<\sim$3 раза. Высокая ценность НК как сырья для огнеупоров ответственного назначения указывает на необходимость организации его промышленной добычи. В. З.

78831. Взаимодействие динаса и хромомагнезита в смешанной кладке свода мартеновской печи. Прохаска (Vzájemny vliv dinasu a chrommagnesitu ve smišenych klenbách peci S. M. Procháska), Hutnické listy, 1955, **10**, № 8, 484 (чеш.)

Макроскопические и микроскопич. исследования образцов соседних кирпичей из свода показали, что динас с хромомагнезитом не реагирует и диффузии SiO_2 в поверхностный слой хромомагнезита из динаса не обнаружено. Д. Ш.

78832. О малой реконструкции малотоннажных газокамерных печей для обжига динаса. Циглер В. Д., Каминский В. К., Кушнерик Н. И., Панкратов Д. И., Ларенков А. П., Эйсмонд М. В., Огнеупоры, 1956, № 3 107—114

На Красногоровском з-де им. Ленина была проведена рационализация обжига динаса (изготовляемого из овручских кварцитов) в газокамерных печах № 5 и 7. Изучение фактич. режимов обжига до рационализации показало, что средние скорости подогрева динаса непостоянны и ниже норм, рекомендуемых Ин-том огнеупоров, а т-ра подогрева ниже, чем на других з-дах. Проведенная рационализация (без больших капитальных затрат) охватывала: 1) применение новых вариантов конструкций горелок, обеспечивающих лучшее смешение газа с воздухом; 2) улучшение канализации пода; 3) применение садки сырца елками шириной 460 *мм* вместо применяемой садки шириной 460—575—690 *мм*. Рационализация обеспечила ускорение обжига на 6—12 час. В печи № 5 т-ра подогрева динаса повысилась с 1015—1020 до 1080—1090°, разрежение на поду уменьшилось на 0,2 *мм*; выход недопала уменьшился вследствие более равномерного прогрева садки. Проведенные работы по малой реконструкции должны быть применены на других печах, особенно в части создания подовой решетки с правильной канализацией и в целях улучшения садки изделий. В. З.

78833. Разъедание огнеупоров стекломассой с высоким содержанием щелочноземельных окислов. Соломин Н. В., Галдина Н. М., Стекло и керамика 1956, № 5, 1—3

См. РЖХим, 1955, 19438.

78834. Магнезиальные породы и огнеупорные материалы: жиобертит (магнезит). Шаррен (Les roches magnésiennes et les produits réfractaires: la giobertite. Charrin V.), Chaleur et ind., 1956, **37**, № 368, 73—74 (франц.)

78835. Микроскопические исследования магнезитового огнеупора из стекловаренной печи для бесцветного стекла. Тройер (Mikroskopische Untersuchungen eines gebrauchten Magnesitsteins aus einer Weißglaswanne. Trojer E.), Radex-Rundschau, 1955, № 1, 327—332 (нем.; рез. англ., франц.)

Проведены микроскопич. исследования контактных явлений в магнезите, уложенном на поду стекловаренной печи. Стекло на границе контакта растворяет периклаз и Fe_2O_3, образуя защитный слой форстерита. Феррит Mg является более стойким, чем MgO, и способствует образованию второго защитного слоя. Это увеличивает срок службы магнезитового огнеупора, так как защитные слои вследствие роста слоя зеленого стекла не исчезают. Н. Ф.

78836. Специальные огнеупоры в верхнем строении ванных печей и фидерах. Часть II. Нофт (Special refractories in super-structure and feeder. Part II. Knauft Robert W.), Ceramic. Ind., 1954, **63**, № 3, 59, 99 (англ.)

Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 47814; см. РЖХим, 1956, 44004. С. Г.

78837. Влияние температуры и длительности нагревания на сцепление спекшегося доломита с подиной мартеновской печи. Павловский (Wpływ temperatury i czasu ogrzewania na przyleganie spieczonego dolomitu do trzonu pieca martenowskiego. Pawłowski S.), Prace inst. Min-wa hutn., 1956, **8**, № 2, 65—70 (польск.; рез. русс., англ.)

В Польском институте огнеупоров было проведено изучение спекания намертво обожженного доломита (ОД), используемого для наварки подины мартеновских печей. Хим. состав ОД (в вес.%): CaO 56,5; MgO 33,6; SiO_2 2,4; Fe_2O_3 6,2; Al_2O_3 1,2; размеры зерен $\leqslant$3 *мм*. К ОД добавляли 2,4 или 6% мартеновского шлака (МШ), содержавшего CaO 35,4; FeO + MnO 24,7; Fe_2O_3 4,6; SiO_2 15,6; MgO 12,2: Al_2O_3 4,6; P_2O_5 2,5, или 2, 4 и 6% окалины (74,3% Fe_2O_3), или такое же кол-во стальных опилок,

и изучали т-ру спекания, об. вес, пористость и т-ру начала 4%-ного сжатия под нагрузкой цилиндрич. образцов, высотой и диам. 50 *мм*, обожженных в криптоловой печи при 1200, 1300 и 1400°. Кроме того, в стену газовой камерной печи, работавшей при 1600°, вставляли цилиндрич. образцы из ОД в железной обойме длиной 250 и диам. 80 *мм* и выдерживали их в течение 15, 30 или 60 мин. В результате исследования было установлено, что т-ра спекания чистого ОД при указанных условиях >1400°; с добавкой 4% МШ или 2% окалины 1300°; при 6% МШ или 4—6% окалины 1200°; однако >4% МШ, 2% окалины или 2% опилок добавлять к ОД не следует из-за излишнего снижения т-ры его размягчения. При добавке к ОД 4% МШ или 2% опилок толщина спекшегося слоя ОД достигает 50 *мм*, а при добавке 2% окалины 100 *мм*. Длительность спекания такого наварного слоя подины должна быть ⩾60 мин. С. Г.

78838. **Служба водоустойчивого доломитового кирпича в кладке мартеновской печи. Шишкина В. И., Бабин П. Н., Карлышев Б. Н.,** Изв. АН КазССР. Сер. горн. дела, металлургии и обогащения стройматериалов, 1956, № 8, 119—128 (рез. казах.)

Изложены результаты испытания водоустойчивого доломитового кирпича (ВДК) в вертикальном канале мартеновской печи Казметаллзавода. Для изготовления ВДК были использованы доломит и змеевик месторождений Центрального Казахстана; для стабилизации вводили до 2% каратауского фосфорита. Шихту обжигали на клинкер, который подвергали тонкому измельчению. Формование сырца производили методом полусухого прессования. Изделия обжигали при 1450° с 4-часовой выдержкой; Хим. состав ВДК (в %): SiO_2 12,8; CaO 41,4; MgO 38,6; Al_2O_3 1,3; Fe_2O_3 4,5; P_2O_5 0,65; КН 0,99. Свойства ВДК-об. в. 2,65—2,7 *г/см³*, $\sigma_{сж}$ 630 *кГ/см²*, т-ра начала деформации под нагрузкой 2 *кГ/см²* 1520°, 4% —1630°. Для испытаний ВДК был уложен в кладку торцевой стены вертикала на высоту 7 рядов с внутренней стороны на толщину $1^1/_2$ кирпича и снаружи на 0,5 кирпича обкладывался магнезитом. Основная часть вертикального канала была выложена хромомагнезитом. После 278 плавок при холодном ремонте ВДК был отобран и на нем изучалось изменение керамич. свойств, хим. и минералогич. состава. ВДК приобретает после службы зональное строение, его рабочая часть уплотняется и обогащается окислами Fe и в меньшей степени Al и Mn; подвижные железистые расплавы легко проникают вглубь огнеупора, причем имеет место разложение $3CaO \cdot SiO_2$ с образованием $2CaO \cdot SiO_2$ и минер. фаз, входящих в состав целита; в дальнейшем расплав взаимодействует преимущественно с периклазом. ВДК может успешно применяться в кладке вертикальных каналов мартеновской печи; в условиях работы печи Казметаллзавода разницы в поведении доломитового, магнезитового и хромомагнезитового кирпича при службе не отмечено. В. З.

78839. **Проблема огнеупоров для разливки стали. Альм** (Le problème des réfractaires de coulée d'acier. Halm Louise), Silicates industr., 1954, **19**, № 5, 189—206 (франц.)

Рассматриваются требования, предъявляемые к различным видам сталеразливочного огнеприпаса (сифоны и пр.), и приводятся составы и физ.-технич. свойства огнеупорных материалов, удовлетворяющих условиям произ-ва стальных отливок. Кроме того, описываются пороки стальных отливок, обусловленные разрушением огнеупоров, и самый процесс разрушения последних. Библ. 35 назв. М. С.

78840. **Об устойчивости различных видов хромитосодержащих огнеупоров против воздействия окислов железа. Зубаков С. М., Балах И. К.,** Изв. АН КазССР. Сер. горн. дела, металлургии и обогащения стройматериалов, 1956, № 8, 103—113 (рез. казах.)

Изучено воздействие окислов Fe на смеси кемпирсайского хромита с добавками шпинелей ($MgO \cdot Al_2O_3$, $MgO \cdot Cr_2O_3$, $MgO \cdot Fe_2O_3$), окислов (Al_2O_3, Cr_2O_3), форстерита, SiO_2, ZrO_2 и доломитового клинкера. В качестве эталона сравнения была принята грубозернистая хромомагнезитовая шихта из 70% хромита (фракции 2—0,5 *мм*) и 30% х. ч. MgO (фракция 1—0 *мм*), предварительно обожженной при высокой т-ре. Синтез добавок к хромиту производили из х. ч. в-в (полный проход через сито 10 000 *отв/см²*), перемешанных и увлажненных сульфитцеллюлозным щелоком; после вылеживания прессовали при давл. 1000 *кГ/см²* цилиндрики размером 38 × 20 *мм* и обжигали при 1650° и выдержке 4 часа; образцы измельчали до зерен <1 *мм*. Из хромита (70%) и добавок (30%) изготовляли по той же методике цилиндрики размером 38 × 20 *мм*. Испытание обожженных образцов на устойчивость против воздействия х. ч. окислов Fe производили плоскостно-контактным методом при 1650° с 4-часовой выдержкой. Оценку устойчивости образцов производили по состоянию их контактной поверхности и степени увеличения объема, причем не всегда удавалось получить воспроизводимые результаты. Фазовый состав образцов до и после испытания изучали под микроскопом в проходящем и отраженном свете. В результате исследования установлено: 1) устойчивость хромитсодержащих огнеупоров зависит от состава шихты; в порядке повышения устойчивости против окислов Fe огнеупоры располагаются в следующий ряд: хромитоокисные, хромитошпинельные, хромитопериклазовые, хромитофорстеритовые, хромитодоломитовые, хромитоциркониевые и хромитокремнеземистые; 2) при воздействии окислов на хромитсодержащие огнеупоры происходят сложные хим., физ.-хим. и механич. процессы. В хромитоокисных и хромитошпинельных огнеупорах происходит проникновение окислов Fe в поры и трещины крупных зерен хромита с последующей там кристаллизацией игл магнетита, в результате чего происходит разрушение крупных зерен хромита на отдельные участки, сопровождающееся увеличением объема зерен. Добавки SiO_2, ZrO_2, доломита, форстерита и периклаза способствуют защите хромита от воздействия окислов Fe, так как последние в основном диффундируют в составляющие. В. З.

78841. **Хромомагнезитовые огнеупоры и их свойства. Репенко К. Н.,** Сб. науч. тр. Всес. н.-и. ин-та огнеупоров, 1955, (1956), № 1 (48), 97—118

Обзор. Библ. 11 назв. Т. Р.

78842. **Огнеупоры для известковой и цементной промышленности.** — (Refractories for the lime and cement industries.—), Ceramics, 1956, **7**, № 84, 490, 492, 494 (англ.)

78843. **Заметки об огнеупорных материалах из чистых окислов. Бос** (A note on oxide refractories. Bose Arun Kumar), Sci. and Culture, 1956, **21**, № 10, 606—609 (англ.)

Рассмотрены известные методы получения, области применения и свойства огнеупорных материалов из чистых окислов Al_2O_3, ZrO_2, BeO, ThO_2, MgO. В. З.

78844. **Высокоогнеупорные и специальные материалы, их свойства и применение. Попов** (Los materiales refractarios super y especiales. Popow K.), Ind. minera, 1954, **13**, № 152, 24—30 (исп.)

Рассматриваются свойства и области применения высокоогнеупорных и спец. материалов в индукционных печах для плавки стали и цветных металлов (графито-шамотные огнеупоры), дуговых электропечах (шпинельные огнеупоры), доменных печах (углеродистые огнеупоры), в термич. и коксовых печах (карборундовые огнеупоры), вращающихся печах цементной пром-сти (высокоглиноземистые, форстеритовые), в произ-ве стекла, в энергетич. пром-сти, теплоизоляционных и электроизоляционных материалов для радиотехники и электротехники. Свойства шпинельных, теплоизоляционных, стабилизованных доломитовых огнеупоров, спец. радиокерамики и электрокерамики приведены в 4 таблицах. Рассмотрен вопрос о возможности

ХИМ

организации произ-ва высокоогнеупорных и спец. материалов в Аргентине. Здесь имеются богатые месторождения доломита, хромита с содержанием от 38 до 45% Cr_2O_3, оливина, серпентина, талька и др. ископаемых; высокоглиноземистого сырья пока в Аргентине не обнаружено. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 65753. С. Г.

78845. Специальные огнеупоры для температур выше 1700°. Уитмор (Special refractories for use above 1700° C. Whittemore O. J., Jr), Industr. and Engng Chem., 1955, **47**, № 12, 2510—2512 (англ.)

Со времени второй мировой войны широкое развитие получили исследования и процессы произ-ва спец. огнеупоров (СО) для т-р >1700°. СО изготовляются или из чистых окислов, или из карбидов, боридов и нитридов. Приведены свойства СО из чистых Al_2O_3, BeO, CaO, MgO, $MgO \cdot Al_2O_3$ (шпинель), ThO_2, UO_2 и стабилизованной ZrO_2, а также из карбидов SiC, ZrC, TiC, TaC, WC, MoC, NbC, VC, B_4C, боридов TiB_2, ZrB_2, TaB_2, NbB_2 и нитридов BN, TiN, ZrN и TaN. Сравнительно широкое применение в промышленной практике получили следующие СО: 1) Al_2O_3 (плавленый) в произ-ве C_2H_2 из природного газа, для изготовления труб высокотемпературных печей сопротивления, в качестве теплоизоляционных огнеупоров при т-рах >1700°; 2) MgO в печах для синтеза HNO_3 из N_2 воздуха при т-ре ~2200°, для плавки металлов и других целей; 3) ZrO_2, стабилизованная 5% CaO, для синтеза в газовой фазе при т-рах >2200°, в виде тиглей для плавки Pt, Pa, Ru, Rh, в виде стаканов при непрерывной разливке стали, в качестве подсадки при произ-ве изделий из титанов Ba и Sr, которые теперь широко используются в электронике; 4) BeO для тиглей при плавке металлов (недостаток — летучесть при т-ре 1350° в присутствии паров H_2O); 5) ThO_2 и UO_2 для плавки металлов, включая Ti; 6) •SiC в качестве электронагревательных стержней 7) B_4N для изготовления абразивов и в последнее время в атомной технике в защитных чехлах как поглотитель нейтронов; 8) BN как смазывающее в-во при высоких т-рах. С. Г.

78846. Некоторые вопросы теории прессования огнеупоров. Бережной А. С., Сб. науч. тр. Всес. н.-и. ин-та огнеупоров, 1955 (1956), № 1, (48), 276—302

Для выяснения некоторых вопросов теории прессования огнеупорных изделий из непластичных масс использовано ранее выведенное ур-ние прессования: $\varepsilon_1 = a_1 - b_1 \lg P$ (1), где ε_1— истинная пористость необожженных изделий, P — давление прессования, *кг/см*², a_1 и b_1 — константы прессования. Зависимость уд. объема тела V_0 из твердого порошка (включая поры) от давления прессования определяется ур-нием: $V_0 \approx 1,2\,(A_1 + 4)\,/\,(A_1 + \lg P)$ (2). При высоких влажностях это ур-ние не применимо, так как не учитывает упругих деформаций. Приводится анализ зависимости давления воздуха в порах при прессовании от зернового состава масс и их влажности. В результате обработки полученных данных многочисленных (>90) измерений зависимости пористости от давления прессования различных материалов установлено, что наибольший разброс значений имеет константа прессования a_1. Введена зависимость прочности огнеупорных изделий σ от давления прессования: $\sigma = \sigma_0 \times \times e^{-C\varepsilon}$ (3), где σ_0 — предел прочности при пористости, равной нулю, C — константа, ε — пористость. С учетом ур-ния (1), $\sigma = \sigma_0 P^{0,434bC} / 10^{0,434aC} = AP^B$ (4), где a и b— константы прессования, $A = \sigma_0 / 10^{0,434aC}$; $B = 0,434bC$. Справедливость ур-ний (3) и (4) подтверждается эксперим. данными. Используя известную зависимость теплопроводности λ от пористости $\lambda(\varepsilon) = \lambda_0 - k\varepsilon$ (РЖХим 1956, 13617), установлена зависимость λ от $P: \lambda(P) = A(K + \lg P)$ (5), где $A = kb_2$, $K = (\lambda_0 - ka_2) / kb_2$, в которых k — константа в ур-нии $\lambda(\varepsilon)$, a_2 и b_2 — константы прессования, λ_0 — теплопроводность при пористости, равной нулю. Приведенные зависимости позволяют проанализировать изменение наиболее важных свойств огнеупорных изделий в зависимости от давления прессования и от величины их пористости и выяснить взаимосвязь этих свойств. При пористости, равной нулю, все величины, характеризующие свойства огнеупоров, достигают максимума. Поэтому существенно важно получать огнеупоры с миним. пористостью. По приведенным ф-лам (по ориентировочным данным) рассчитаны свойства магнезитовых, хромомагнезитовых (при 30% хромита), форстеритовых, динасовых и шамотных огнеупоров при пористости, равной нулю. В. З.

78847. О линейных изменениях шамотных масс при обжиге и повторном нагревании. Келер Э. К., Веселова З. И., Огнеупоры, 1956, № 3, 114—122

Усадка определялась прибором (см. РЖХим, 1955, 21837); точность отсчета линейных измерений при длине образца 50 *мм* составляет 0,02%. При выборе оптимальной т-ры обжига глины на шамот основным признаком должна быть не кажущаяся пористость шамота, а максим. усадка (У), соответствующая и максим. об. весу. Чрезмерно высокая т-ра обжига латненской глины на шамот (1430—1480°) отрицательно влияет на постоянство линейных размеров изделий; оптимальной т-рой является 1300°, дальнейшее повышение т-ры обжига шамота вызывает увеличение огневой и дополнительной усадки (ДУ) изделий; особенно из многошамотных масс. Наименьшей ДУ обладают пластичные, наибольшей многошамотные массы: массы полусухого прессования с отощением ~60% занимают промежуточное положение. Наименьшей ДУ при 1450° обладают массы на низкожженном шамоте, достигающие высокой У и степени уплотнения уже в исходном обжиге. Для достижения миним. ДУ многошамотных масс (0,4—0,3% при 1450°) на связке из латненской глины их следует обжигать при т-ре ~1430°, на часов-ярской связке при 1380—1400°. В. З.

78848. Данные о карбиде кремния. V, VI, VII. — (Facts about silicon carbide: V, VI, VII.—), Industr. Heat., 1954, **21**, № 9, 1834, 1836; № 10, 2075, 2076, 2078, 2080, 2082, 2084, 2086, 2088, 2090, 2092; № 11, 2206—2208, 2357 (англ.)

V. Обсуждаются разнообразные абразивные изделия и использование SiC в металлургич. пром-сти. И. М.

VI. Обзор физ. данных по вопросам свойств огнеупорных материалов с высоким содержанием SiC и о видах изготовляемых из них огнеупорных изделий. Описаны свойства и область применения огнеупорных обмазок на основе SiC. В. З.

VII. Нагревательные стержни из карбида Si изготовляются длиной 101,6—2463,8 *мм* с длиной нагревательной части 50,8—1676,4 *мм* различного диаметра, что определяет их различное сопротивление. Изготовляются также нагреватели, внутренняя полость которых является печной камерой, длина 1524 *мм*, внешний диам. 76,2 *мм*, внутренний диам. 50,8 *мм*; подобная печь хорошо работает до 1500°. Эти печи просты в эксплуатации, долговечны. В зависимости от т-ры окружающей среды, электрич. нагрузки, рода работы (периодич. и постоянной) нагреватели работают 1500—9000 час. Нагреватели из карбида Si являются источником ИК-излучения, используемого для сушки и в качестве источника света при минералогич. исследованиях. Из карбида Si изготовляются электрич. сопротивления для использования их в качестве компенсаторов в счетчиках; эти сопротивления имеют свойство снижать сопротивление при перенапряжениях, что используется для защиты соленоидов от индуктивных толчков, а также для стабилизации токов, создаваемых выпрямителями. Из карбида Si изготовляются разрядники. Сообщение IV см. РЖХим, 1956, 23155. В. К.

78849. Теплопроводность шихты для получения карбида кремния. Згонник Н. П., Плят Ш. Н., Абразивы, 1955, **12**, 31—44

Произведена разработка методики определения коэфф. теплопроводности (КТ) шихты, применяемой для электротермич. получения SiC в насыпном и уплотненном видах, в зависимости от т-ры в пределах 100—900°. С этой целью сконструирован прибор для определения КТ сыпучих материалов по методу стационарного потока тепла (приведены описание и чертеж). Продолжительность одного определения 12 час., с точностью 8% при низких и ~3% при высоких т-рах. Произведены также определения КТ шихты (в %): кварцевого песка 56—61, антрацита 19—30, кокса нефтяного 9—17, поваренной соли 8. Исследованиями установлено, что КТ насыпной шихты с об. в. 1,06—1,14 *г/см*³ в интервале т-р 200—800°, в зависимости от различных физ.-хим. факторов, находится в пределах 0,14—0,35 *ккал/м град час*; уплотнение шихты до об. в. 1,4—1,6 *г/см*³ повышает КТ до 0,34—0,48 *ккал/м град час*; КТ возвратных материалов (силоксикон и «аморф») находится в пределах 0,20—0,95 *ккал/м град час*. В. К.

78850. Обзор огнеупоров, изготовляемых в электропечах. I. Окислы (прод.), II. Карбиды. III. Силикаты. Паолони (Revue des produits réfractaires fabriqués au four électrique. I. Oxydes (suite), II. Carbures. III. Silicates. Paoloni Arturo), J. four électr. et inds électrochim., 1954, **63**, № 4, 115—117; № 5, 147—149; № 6, 183—186 (франц.)

I (прод.) Обзор о свойствах электроплавленных магнезии и стабилизированной окиси циркония.

II. Описываются получение и свойства карбидов кремния и бора. Отмечается, что в произ-ве карбида кремния в настоящее время разрешаются следующие проблемы: рекуперация и утилизация окиси углерода, образующейся в кол-ве 1,4 *кг* на каждый *кг* SiC, и переход процесса обжига на непрерывный. Карбид бора получался в результате следующей р-ции: $2B_2O_3+7C = B_4C + 6CO$; т-ра пл. ~2400°, твердость B_4C выше, чем SiC, B_4C применяется в качестве абразива в алмазной пром-сти.

III. Рассматривается получение в электропечах муллита и силиката магния — форстерита. В 1-м случае исходят из плавления смеси Al_2O_3 с SiO_2 в соотношениях, которые отвечают составу каждого из указанных минералов, или смеси безводн. каолинита, угля и железа по следующей р-ции: $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + 2C + Fe = Al_2O_3 \cdot SiO_2 + 2CO + FeSi$; во втором случае исходят из талька или серпентина и магнезита, или из магнезита и чистого кварца для получения чистого форстерита. Часть I (начало) см. РЖХим, 1956, 58884. С. Т.

78851. Туннельная печь с подвижным подом для обжига огнеупоров. Аше (Four à sole mobile pour produits réfractaires. Hachet L.), Ind. céram., 1956, № 473, 60—63 (франц.)

Приведены примеры расчетов теплового баланса туннельных печей для обжига огнеупоров с нефтяным отоплением. Повышенный расход топлива (до 80—85 *кг* мазута на 1 *т*) может быть вызван следующими причинами: недостаточной длиной печи, неудовлетворительной теплоизоляцией стен, плохой организацией горения мазута, плохой рекуперацией тепла из зоны охлаждения, садкой чрезмерно влажного сырца. Потребление мазута с теплотворной способностью 10 400 *кал/кг* для обжига шамотных (50% шамота) и многошамотных (85% шамота) по расчету автора должен составлять 61 и 54 *кг/т*. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 69176. В. З.

78852. Короткая туннельная печь для обжига шамотных изделий. Иванов С. М., Оборин Б. Н. (Ein kurzer Tunnelofen zum Brennen von Schamotteerzeugnissen. Iwanow S. M., Oborin B. N.), Silikattechnik, 1956, **7**, № 4, 154—158 (нем.)

Перевод. См. РЖХим, 1956, 29841.

78853. Изучение реакций между окисью кальция и активным кремнеземом при температурах ниже 1000°. Бурриель-Марти, Гаспар-Тебар (Contribucion al estudio de las reacciones entre el oxido calcico y compuestos silicicos activados a temperaturas inferiores a 1000° C. Burriel-Marti F., Gaspar-Tebar D.), An. Real soc. española fis. y quim., 1955, **B51**, № 2, 101—116 (исп.; рез. англ.)

Исследовалась при нормальном и гидротермальном режимах реакционная способность смесей, состоящих из природного известняка и кремнеземистых материалов. Реакционная способность определялась методом хим. анализа. Продукты р-ции идентифицировали с помощью дифференциального термич. анализа, исследования шлифов в отраженном свете и рентгеноструктурного анализа. В пробах, твердевших при гидротермальной обработке, обнаружено повышенное содержание SiO_2, растворимого в крепкой HCl, пониженное содержание Al_2O_3 и постоянное содержание Fe_2O_3; $CaO_{св}$ отсутствует. В образцах, твердевших в воде или в условиях постоянной влажности, обнаружен гелеобразный гидросиликат Са состава 1 : 1. В пробах, твердевших в атмосфере пара под давлением, образуются микрокристаллы гидросиликата Са состава 1 : 1. Обнаружено также соединение $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot nH_2O$. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 65687. И. С.

78854. Получение нормально обожженной извести (без пережога) в шахтных печах удвоенной производительности. Эйген (Weichbranntkalk-Erzeugung bei verdoppelter Schachtofenleistung. Eigen H.), Zement-Kalk-Gips, 1955, **8**, № 11, 381—386 (нем.; рез. англ., франц.)

Излагаются теоретич. соображения и практич. данные о работе известеобжигательных печей (П) с двумя друг над другом расположенными зонами обжига. Указывается, что шахтные П, работающие на коксе, в которых дополнительно сжигается газ, обеспечивают получение нормально обожженной извести и длительную службу футеровки. В этих П достигается примерно вдвое большее напряжение по объему, чем в обычных П, отапливаемых коксом, поскольку процесс декарбонизации протекает значительно интенсивнее. Приводятся данные об объеме удаляющейся CO_2 и глубине процесса диссоциации по сечению куска известняка. Описывается практика обжига извести в новых П Азбе, в швейцарских П с двойной зоной обжига и в комбинированных П, отапливаемых коксом и газом. Преимуществами П с двойной зоной обжига являются возможность ведения обжига извести даже при несортированном коксе при т-ре значительно меньшей 1150°, что позволяет производить даже слабый обжиг доломита; возможность получения хорошо обожженной извести; обеспечение 5—7-летней службы футеровки; возможность использования мелкокускового кокса; возможность значительного уменьшения полезной высоты П; удвоение производительности П; значительное уменьшение капиталовложений и эксплуатационных расходов; возможность обжига известняка с размерами кусков от 20 до 50 *мм*. Е. И.

78855. Состав гидравлической извести. Робертс (The constitution of hydraulic lime. Roberts M. H.), Cement and Lime Manufact., 1956, **29**, № 3, 27—36 (англ.)

Исследования методами рентгеноскопии и микроскопии нескольких товарных проб английской гидравлич. извести показывают, что основными ее составляющими являются β-$2CaO \cdot SiO_2$, CaO, $Ca(OH)_2$, $2CaO \cdot Al_2O_3$, SiO_2, $CaCO_3$ и кварц. Было также обнаружено присутствие γ-$2CaO \cdot SiO_2$, $3CaO \cdot 2SiO_2$, α- и β-$CaO \cdot SiO_2$ и $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$. Гидравлич. свойства извести обусловлены в большей мере β-$2CaO \cdot SiO_2$ и в небольшой степени кальциевыми алюминатами и $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$. Силикаты γ-$2CaO \cdot SiO_2$, $3CaO \cdot 2SiO_2$, α- и β-$CaO \cdot SiO_2$ и $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ не обладают цементирующими свойствами. Установлено, что увеличение длительности обжига известняка в печи и т-ры может в некоторых случаях привести к получению инертного материала. П. З.

78856. Тепловые свойства гипса. Олейник Б. Н., Емченко М. П. В сб.: Исследования в обл. тепловых измерений. М. — Л., Машгиз, 1956, 108—111

XUM

Уд. теплоемкость определялась методами: «двух альфа», акалориметра и лямбдакалориметра, «многих точек» (камера спокойного воздуха и вынужденный поток воздуха). Гипсовый камень с об. в. 554—1190 *кг/м*³ характеризовался уд. теплоемкостью от 0,221 до 0,228 *ккал/кг град* (среднее значение 0,225 *ккал/кг* град). Коэфф. теплопроводности гипса (λ), измеренный методом «многих точек», совпадает с данными метода акалориметра и «двух альфа». Г. К.

78857. Дискуссия по статье: Кальех «Определение сроков схватывания высокоалюминатных цементов измерением величин электрического сопротивления». Уотерс.— Ответ автора (Discussion on «Determination of setting and hardening time of high-alumina cements by electrical resistance techniques» by J. Calleja. Waters E. H.— Author reply), J. Amer. Concrete Inst., 1954, **26**, № 4, Part 2, 256-1—256-7 (англ.)

Ватер, возражая Кальеху, считает, что все существующие методы определения окончания схватывания цемента (погружением иглы в тесто или определением максим. т-ры) условны и не дают одинакового ответа, поэтому не представляется возможным отделить процессы схватывания и твердения. Ватер полагает, что наименьшая величина электрич. сопротивления цементного теста должна обнаруживаться ранее, чем будет достигнута в нем наибольшая т-ра. Для высокоалюминатных цементов (ВЦ) эта разница будет незначительной, для глиноземистых цементов (ГЦ) большей. Наблюдаемая разница между изменениями электрич. сопротивления цементного теста, приготовленного на ВЦ и ГЦ, отражает лишь степень различия поведения этих цементов при схватывании и твердении, а характер этих процессов остается тем же. Кальех, отвечая Ватеру, указывает, что данное им в его статье объяснение процессов схватывания и твердения ВЦ и ГЦ является рабочей гипотезой. Кальех разъясняет, что различие в процессах твердения ВЦ и ГЦ обусловлено различными физ.-хим. свойствами этих цементов. Основное различие в процессах гидратации ВЦ и ГЦ заключается в том, что для первых, вследствие наличия силикатов и алюминатов, имеют место два противоположных явления — отщепление свободной извести и адсорбция ее, а для ГЦ характерно последнее явление. В контакте с водой ВЦ образует пересыщ. р-р извести, который постепенно превращается в насыщ. В процессе гидратации ГЦ различные исследователи наблюдали наличие двух максимумов конц-ии Al в р-ре. См. РЖХим, 1954, 50410. П. З.

78858. Гейзерит как добавка к цементу. Симада, Комаки)セメトン混合材としてのケイ華 について. 島田欣二, 小牧高志), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1955, **58**, № 3, 230—231 (япон.)

Для опытов брали измельченный гейзерит. Для определения поглощения извести материал обжигался 2 часа при 100, 300 и 500°. К 250 *мл* насыщ. известкового р-ра добавляли 2,5 *г* материала и хранили его при 25°, изолировав от воздуха. Через определенные промежутки времени отбирали 10 *мл* р-ра и титровали его 50 н. HCl (к-той). Установлено, что чем выше т-ра обжига гейзерита, тем меньше поглощение извести. М. Г.

78859. Цемент для дорожного строительства. Хосои (道路用セメント. 細井潤三), 窯業協會誌, Ёгё кёкайси, J. Ceram. Assoc., Japan, 1956, **64**, № 720, C47 — C54 (япон.)

В результате проведенных исследований автор считает, что цемент для дорожного строительства должен иметь меньше Al_2O_3 и несколько больше Fe_2O_3. Соотношение $Fe_2O_3 : Al_2O_3$ должно быть равным 0,90—0,93. Содержание CaO должно быть несколько выше, чем в обычном цементе. Кол-во отдельных клинкерных минералов должно колебаться в следующих пределах (в %): $3CaO \cdot SiO_2$ 58—63; $2CaO \cdot SiO_2$ 23—27; $3CaO \cdot Al_2O_3$ 3—4; $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ 12—13. М. Г.

78860. Роль вредных солей в стабилизации грунта с использованием цемента и без него. II. Влияние карбоната натрия. Чадда, Радж (Role of detrimental salts in soil stabilization with and without cement — 2. The effect of sodium carbonate. Chadda L. R., Raj Hem), Indian Concrete J., 1955, **29**, № 12, 401—402 (англ.)

Исследование проведено на четырех типах суглинисто-глинистых грунтов, из которых изготовлялись блоки с уплотнением массы трамбованием. Изучалось влияние на свойства блоков изменений температурно-влажностных условий, переменного увлажнения, капиллярного подсоса воды и последующего высушивания. Разрушающее влияние Na_2CO_3 обусловлено объемными изменениями вследствие попеременной гидратации и дегидратации соли при переменных атмосферных условиях. Результаты опытов показали, что наличие в грунтах соли Na_2CO_3 в кол-ве <3% вызывает небольшие объемные изменения в отформованных грунтоблоках. Наличие соли >3% при отсутствии добавки в грунтовую смесь портландцемента вызывает деформации расширения и приводит к разрушению блоков. Миним. содержание цемента в смеси 5%. Природа грунта также оказывает влияние. Наиболее благоприятным грунтом является глинисто-суглинистый. При одинаковых конц-иях содержание солей Na_2CO_3 в грунте по сравнению с солями Na_2SO_4 является менее опасным. При содержании в грунте солей Na_2CO_3 до определенного предела и при обеспечении надлежащих температурных и влажностных условий окружающей среды можно избежать вредного воздействия этих солей на грунт. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 70483. П. З.

78861. Пластичный шлаковый цемент. Рошак (Cement żużlowy plastyczny. Roszak Wojciech), Cement. Wapno. Gips, 1956, **12**, № 6, 144—150 (польск.) См. также РЖХим, 1955, 2559.

78862. Таблицы расчета состава бетона (при удельном весе заполнителей 2,65 и 2,60). Такэда (コンクリート配合計算圖表. (骨材比重2,65と2,60の場合). 武田英吉), セメントコンクリート, Сэмэнто конкурито, Cement and Concrete, 1955, № 1, 23—25 (япон.)

78863. Дискуссия по статье: Вудс «Наблюдения за сопротивлением бетона замораживанию и оттаиванию». Бакстром, Берроуз.— Ответ автора (Discussion on «Observations on the resistance of concrete to freezing and thawing» by H. Woods. Backstrom J. E., Burrows R. W.— Author's reply), J. Amer. Concrete Inst., 1955, **27**, № 4, Part 2, 352-1—352-10 (англ.)

Бакстром и Берроуз, возражая Вудсу, приводят данные испытаний, проведенных на 25 пробах цемента, из которых видно, что содержание щелочей в цементах и тонкость их размола оказывают влияние на степень морозостойкости бетона. В их опытах использовались цементы двух типов, содержащих 0,25 и 0,93% щелочей. Цементы размалывались до пяти различных тонин помола и смешивались между собой в разных пропорциях с тем, чтобы для каждой тонины помола были получены пять цементов с различным содержанием щелочей. Заполнителем бетона были материалы из полевого шпата, реагирующие с цементом. Бетон приготовлялся с использованием воздухововлекающих добавок. Вудс, отвечая Бакстрому и Берроузу, соглашается с их выводами в том, что для заполнителей, реагирующих с цементом, содержание щелочей и тонина размола цемента имеют значение, так как в этом случае менее морозостойкими бетонами являются те, в которых деформации расширения, приводящие к образованию трещин, являются наибольшими (в опытах же Вудса использовались заполнители, не реагирующие с цементом). Опыты Бакстрома и Берроуза показали, что высказанное Вудсом предположение о возможности получения морозостойкого бетона при В/Ц<0,40 без введения в него воздухововлекающих добавок справедливо лишь при условии, если

XUM

бетон не подвергается высыханию, а затем насыщению водой. Вудс указывает, что в большинстве случаев легче вводить в бетон воздухововлекающие добавки, чем приготовлять бетон без них с небольшой величиной В/Ц. См. РЖХим, 1956, 1570. А. З.

78864. **Устранение вредного влияния солей на бетонные дороги. Д е** (Elimination of deleterious effects of salts from concrete pavements. D e G.), Bull. Nat. Inst. Sci. India, 1955, № 6, 218—220 (англ.)

Описаны исследования, проведенные на двух аэродромах, площадки которых выложены бетонными плитами, изготовленными на портландцементе с заполнителем из боя кирпичного щебня. В почве, на которую были уложены бетонные плиты, имелись соли; в одном случае сульфаты натрия, а в другом нитраты натрия. Появлявшиеся на поверхности бетона налеты солей удалялись ливневыми водами, и со временем на поверхности плит образовывались впадины. На стартовых дорожках, где производились посадка и взлет самолетов, от повторных нагрузок на плиты бетонная поверхность разрушалась. Проверялось влияние на прочность различной длительности выдерживания образцов в 5%-ном р-ре $NaNO_3$ и последующих условий хранения: высушивание на воздухе, попеременное высыхание и увлажнение. Исследованиями установлено, что трещины на образцах появлялись лишь в случае удаления налета соли с поверхности образцов р-ром HCl и последующего погружения их в 5%-ный р-р NaOH. Трещиноватость в этом случае, по-видимому, вызвана образованием кристаллов $CaCl_2$ при р-ции HCl с мельчайшими частицами известняка, имеющимся в кирпиче. Проведены опыты на пустотелых бетонных блоках, отверстия которых покрывались битумом с добавкой к нему смолы, а затем заполнялись р-рами солей $NaNO_3$ и Na_2SO_4. Блоки изготовлялись с заполнителем из гравия и боя кирпичного щебня. Установлено, что сульфат натрия является намного более агрессивной солью, чем нитрат натрия, который оказывает незначительное влияние на бетон, если в нем используется крепкий хорошо обожженный кирпич; бетон на кирпичном щебне подвергается значительно большим разрушениям от воздействия сульфатов, чем бетон на гравии. Приведены рекомендации по защите бетонных плит от воздействия на них агрессивных солей (надлежащее устройство дренажей, прокладка битума и крафт-бумаги между слоями почвы и бетона, применение в бетоне пуццолановых и воздухововлекающих добавок). П. З.

78865. **Бетон и железобетон в качестве строительных материалов.** — (Beton und Stahlbeton als Baustoffe.—), Bau und Holz, 1956, 7, № 5—6, 61—67 (нем.)

Описываются основные свойства бетонов, требования к сырью и полевые методы испытаний последнего. Е. Ш.

78866. **Алюминат натрия в качестве специальной добавки для гидротехнических и гидроизоляционных бетонов и растворов.** — (Aluminatul de sodiu ca adaos special la betoanele şi mortarele folosite la lucrări hidrotehnice şi lucrări de etanşări.—), Ind. construcţiilor şi mater. constr., 1956, 7, № 4, 242—250 (рум.; рез. русс., нем.)

При отделочных работах на водоподводящей галерее гидроэлектростанции Саду V (Румыния) применялись бетоны и р-ры с добавкой $NaAlO_2$ 6—15%, сокращающей сроки схватывания смеси и повышающей стойкость бетонов и р-ров в проточных водах. На основании результатов эксперим. работ и производственного опыта рекомендуется применение $NaAlO_2$ в гидротехнич. строительстве и при гидроизоляционных работах. Е. Ш.

78867. **Дискуссия по работе: Г р и н «Испытание ударом молотка — новый метод оценки прочности затвердевшего бетона». А н д е р с о н, Б л о м, Г о в а р д, К л и г е р, Ш л и н ц. — Ответ автора** (Discussion of a paper by G o r d o n W. G r e e n e: Test hammer provides new method of evaluating hardened concrete. A n d e r s o n A r t h u r R., B l o e m D e l m a r L., H o w a r d E. L., K l i e g e r P a u l, S c h l i n t z H a r o l d.— Author's reply), J. Amer. Concrete Inst., 1955, 27, № 4, Part 2, Disc. 51—11 (англ.)

Метод основан на резком ударе молотка по затвердевшему бетону, прочность которого определяется размером полученного отпечатка. Эмпирическое соотношение, между величиной отпечатка, сделанного ударным молотком, и прочностью на сжатие зависит от влажности бетонных изделий во время испытания и типа наполнителя. Результаты, полученные на верхней и нижней поверхностях бетонной призмы, на 5—10% ниже результатов, на боковых сторонах, что объясняется неравномерным распределением наполнителя в бетоне. Лучшие соотношения между показаниями ударного молотка и прочностью на сжатие найдены на образцах в форме куба. Отмечены заниженные показатели прочности на краях бетонных изделий по сравнению с прочностью в их центральной части. См. РЖХим, 1955, 52662. В. Г.

78868. **Вакуумная обработка бетонных покрытий дорог. Т а к а б а я с и** (舗装コンクリートの真空施工・高林利秋), セメントコンクリート, Сэмэнто конкурито, Cement and Concrete, 1955, № 98, 37—41 (япон.)

Обработка проводится при помощи вакуумного щита для отсасывания воды в течение 10—20 мин. со степенью вакуума 600—750 *мм* рт. ст. В результате 10-минутной обработки под вакуумом получен бетон такой твердости, что на нем совершенно не оставалось следов пешеходов. Вакуумная обработка повышает прочность бетонных покрытий на 30—40%, уменьшает В/Ц и их усадку, а также удлиняет срок службы. М. Г.

78869. **Бетон с примесью солей для работы в зимних условиях при температуре —20°. Х а р а д а** (塩類を加えた寒中コンクリート 20°C 以内の場合・原田予三), 建築技術, Кэнтику гидзюцу, Build. Engng, 1955, № 44, 41—45 (япон.)

Рассмотрены вопросы приготовления бетона в зимних условиях и успехи, достигнутые в этой области рядом стран в частности Советским Союзом. Отмечается, что хлориды, в частности хлорид кальция и хлорид натрия, ускоряют схватывание бетона и повышают его прочность и морозостойкость. $CaCl_2$, вступая в соединение с $3CaO \cdot Al_2O_3$, $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ и $3CaO \cdot SiO_2$, образует $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot nCaCl_2 \cdot 10—12H_2O$, $3CaO \cdot SiO_2 \cdot CaCl_2 \cdot 8—10H_2O$. NaCl не вступает во взаимодействие с клинкерными минералами, но понижает точку замерзания воды, придает пластичность и регулирует схватывание бетона. Дается расчет солей на 100 *кг* воды при —5, —10 и —20°. Автор останавливается на результатах изучения бетона, изготовленного в зимних условиях из цемента советских марок, а именно портландцемента 300 и 400 з-да «Большевик», из пуццоланового портландцемента 300 и 400 з-дов «Красный Октябрь» и «Комсомолец» и из пластичного портландцемента 500 Белгородского з-да. М. Г.

78870. **Материалы (хлорвиниловые), применяемые для предупреждения преждевременного высыхания бетонного покрытия дорог. К о н д о** (舗装コンクリートの養生剤(主としてビニール剤)・近藤泰夫), セメントコンクリート, Сэмэнто конкурито, Cement and Concrete, 1955, № 98 32—35 (япон.)

Предлагается использовать синтетич. смолы — сополимеры хлорвинила и винилиденхлорида, которые представляют собой устойчивую водн. эмульсию. Недостатки каждого из компонентов сополимера компенсируются положительными качествами другого. Уд. вес сополимера 1,18—1,20; pH 6,0—8,0; вязкость 3—5 *спуаз*; поверхностное натяжение 32—36 *дн/см*; диаметр зерен 0,1—0,2 μ; устойчив по отношению к неорганич. солям; прочность на растяжение при 25° 150—170 *кг/см*²; эластичность при 25° 40—50%; не воспламеняется. М. Г.

78871. **Влияние соотношения крупного и мелкого заполнителей на свойства бетона. Т а к э д а** (コンクリ

ートの性質に及ぼす粗細骨材の影響． 武田英吉），土木技術, Добоку гидзюцу, 1954, **9**, № 9, 26—28 (япон.)

Испытано 4 образца бетона с различным содержанием цемента (350, 400, 450 и 500 *кг/м*³). Кол-во воды составляло 160—180 *кг/м*³. Соотношение крупных зерен (КЗ) и мелких зерен (МЗ) заполнителей КЗ/МЗ было 1,0; 1,5 и 2,0. Осадка конуса у бетонной смеси с большим КЗ/МЗ больше, чем у бетонной смеси с меньшим КЗ/МЗ. Прочность бетона изменяется в зависимости от величины КЗ/МЗ, хотя и незначительно. Точно степень изменения установить не удалось. Увеличить осадку конуса, не уменьшая прочности, можно путем увеличения отношения КЗ/МЗ. Для увеличения прочности бетона рекомендуется увеличить кол-во цемента при постоянном кол-ве воды и изменить отношение КЗ/МЗ. В этом случае осадка конуса изменится в незначительной степени. При постоянном кол-ве цемента для увеличения прочности бетона рекомендуется увеличить КЗ/МЗ, уменьшив кол-во воды. Осадка конуса почти не изменяется. М. Г.

78872. **Свойства бетона, приготовленного с использованием карбидных отходов в качестве мелкого заполнителя. М и д з у н о**（カーバイト滓を細骨材として代用したときのコンクリートの性質．水野俊），**生産研究**, Сэйсан кэнкю, 1955, **7**, № 5, 6—8 (япон.)

Исследование возможности использования карбидных отходов (КО) в качестве заполнителя бетона (Б) показало, что они отличаются весьма большим содержанием воды, которое довольно сильно меняется, поэтому при добавлении к Б КО необходимо знать точно содержание в них воды. КО следует хранить под навесом и только за два дня до их использования нужно взять пробу и, поместив ее в сушильный аппарат, определить содержание влаги. Б с заполнителем из КО обладает большой вязкостью и почти не поддается разрыву, однако на его поверхности, соприкасающейся со стенками формы, образуются сравнительно большие раковины. Если к Б с содержанием 250—350 *кг* цемента на 1 *м*³ Б добавить 140 *кг/м*³ КО (обычно содержание песка в Б ~20%), то его прочность понижается на 10%. При добавлении отходов свыше 140 *кг/м*³ прочность Б резко снижается. У Б, содержащего <210 *кг/м*³ цемента, добавление КО даже до 250 *кг/м*³, особенного влияния на прочность не оказывает. Добавление к Б, содержащему КО, в-ва АЕ очень сильно снижает его прочность. Вес Б при добавлении 100 *кг/м*³ КО снижается на 50 *кг/м*³ (~2,2%). Стоимость Б снижается на 2—4%. М. Г.

78873. **Эффективность использования хлористого кальция в производстве бетонных изделий. Д и к к и н с о н** (Benefits of using calcium chloride in concrete products. D i c k i n s o n W i l l i a m E.), Pit and Quarry, 1956, **48**, № 8, 190, 192 (англ.)

Приводятся результаты опытов по изучению влияния добавки $CaCl_2$ в бетонную смесь при изготовлении бетонных блоков. Образцы приготовлялись из бетона состава 1 : 3 при В/Ц = 0,35 и 1 : 5,5 при В/Ц = 0,50 с добавкой $CaCl_2$ (2% от веса портландцемента) и без нее. Образцы твердели в нормальных воздушно-влажностных условиях, а также подвергались пропариванию по 2 режимам: а) медленный подъем пара до 100° (6 час.) и б) быстрый подъем пара (2 часа). Во избежание появления трещин, изделия не должны подвергаться обработке паром до наступления начала схватывания цемента. Введение в бетонную смесь $CaCl_2$ эффективно как в случае нормального твердения блоков, так и при пропаривании их. В последнем случае сокращаются срок выдержки изделий до загрузки их в камеру пропаривания (в связи с ускорением схватывания цемента) и длительность пропаривания. Прочность пропариваемых блоков без введения в бетон $CaCl_2$ обычно составляет 85% от прочности таких же блоков, твердевших в нормальных (влажных) условиях 14 суток. Введение в бетонную смесь $CaCl_2$ возмещает эту потерю. Добавка $CaCl_2$ более эффективна в составах с меньшим В/Ц. П. З.

78874. **Использование доменных шлаков как заполнителя в бетоне. Ф а р р и н г т о н** (The use of blast-furnace slag as a concrete aggregate. F a r r i n g t o n E r i c F r a n c i s), Proc. Instn Civil Engrs, 1956, Part 1, **5**, № 1, 56—59 (англ.)

78875. **Зарубежный опыт применения легких бетонов и развитие их производства в СССР. С к р а м т а е в Б. Г. Э л и н з о н М. П.**, Бетон и железобетон, 1956, № 4, 123—125

78876. **Свойства и применение шлаков в производстве строительных деталей. П р а ж а к** (K vlastnostem a použití škvár ve výrobě stavebních dílců. P r a ž á k J.), Stavivo, 1954, **32**, № 12, 420—422 (чеш.)

См. также РЖХим, 1956, 1575.

78877 **Свойства и применение шлаков для производства строительных деталей. В а в р ж и н** (Vlastnosti a použití škvár při výrobě stavebních dílců. V a v ř i n F.), Stavivo, 1955, **33**, № 3, 97—98 (чеш.)

78878. **Свойства и применение шлаков для производства строительных деталей. М а т о у ш е к** (Vlastnosti a použiti škvár při výrobě stavebnich dilců a jejich posuzováni. M a t o u š e k M.), Stavivo, 1955, **33**, № 10, 341—343 (чеш.; рез. русс., нем.)

Предлагается производить обследование шлаковых отвалов с использованием геологоразведочных методов. Сообщается о проекте стандарта на шлаки для изготовления шлакобетона, приводится сравнение свойств по новому и действующему стандартам. Описаны методы обработки шлака. Д. Ш.

78879. **Метод исследования руд на содержание в них асбеста. Р у б и д ж** (A works method of assaying an ore for asbestos fibre. R u b i d g e E. A. D.), S. Afric. Industr. Chemist, 1955, **9**, № 1, 17 (англ.)

78880. **Исследование микроструктуры натуральных и синтетических сортов асбеста рентгенографическим методом. Ш и б о л ь д** (Röntgenographische Feinstrukturuntersuchungen an natürlichen und synthetischen Asbestarten. S c h i e b o l d E.), Acta techn. Acad. sci. hung., 1955, **13**, № 3—4, 393—396 (нем.; рез. русс., англ., франц.)

Исследовалась структура синтетич. асбеста. Доказана его идентичность с натуральным амфибол-асбестом. Л. З.

78881 К. **Стекло. А п е л ь т** (Glas. A p e l t G e r h a r d. Murnau-München-Innsbruck, Lux, 1953, 71 S., ill., 1.50 DM) (нем.)

78882 К. **Кварцевое стекло. П р я н и ш н и к о в В. П.** М., Промстройиздат, 1956, 80 стр., илл., 2 р. 75 к.

78883 К. **Химический контроль производства стекла. П а н а с ю к В. И.** Изд. 2-е. М., Гизлегпром, 1955, 296 стр. с илл. 11 р. 70 к.

78884 К. **Советский опыт в области производства стекла и керамики для строительства. Р е п а, Б о т в и н к и н, Т а р а с о в.** Перев. с русс. (Cercetări sovietice in domeniul industriei sticlei şi a ceramicei de constructii. R e p a A. G., B o t v i n k i n O. K., T a r a s o v B. V. Trad. din limba rusă. Bucureşti, Acad. R. P. R., 1955, 178 p., il., 6 lei) (рум.)

78885 К. **Производство строительной керамики в Чехословацкой Республике (Из опыта работы чехословацких заводов строит. керамики). Х о х е л ь А. Н.** Киев, Гостехиздат УССР, 1956, 95 стр., илл., 1 р. 70 к.

78886 К. **Автоклавные материалы и изделия. Сб. статей.** Ред. **В о л ж е н с к и й А. В., Ш в а р ц з а й д М. С.** М., Госстройиздат, 1956, 128 стр., илл., 6 р. 25 к.

78887 К. **Карманный справочник по цементу** (Zement-Taschenbuch. Hrsg. Verein Dt. Zementwerke, 1956. Wiesbaden, Bauverl., 1955, 864, 64 S., ill., 6.50 DM) (нем.)

78888 К. **Крупнопористый или беспесчаный бетон и перспективы применения его на Дальнем Востоке.**

XUM

Адамчик К. А. Владивосток, Примор. книгоиздат, 1956, 95 стр., илл., 2 р. 50 к.

78889 К. **Минеральные заполнители для гидротехнического бетона. Викторов А. М.** М.—Л., Госэнергоиздат, 1956, 144 стр., илл., 4 р. 50 к.

78890 К. **Менилитовые сланцы — сырье для промышленности строительных материалов. Порфирьев В. Б., Гринберг И. В., Ладыженский Н. Р., Галабутская Е. А., Линецкий В. Ф., Сваричевский Л. В.** Киев, АН УССР, 1956, 39 стр., илл., 1 р. 55 к.

78891 К. **Вяжущие вещества, цементные растворы и бетоны.** Ред. **Райну** (Lianti, mortare şi betoane. Red. Rainu Aurel. Bucureşti, Ed. stat. architect. construct, 1955, 350 p. il., 15, 10 lei) (рум.)

78892 К. **Вяжущие вещества, цементные растворы и бетоны. Т. 2.** (Lianţi, mortare şi betoane. Vol. 2. Bucureşti, Ed. stat architect. construct., 1955, 361 p., il., 22, 60 lei) (рум.)

78893 Д. **Исследование некоторых западноукраинских бентонитовых глин и получение на их основе облицовочного фаянса. Полуэктова Е. Ф.** Автореф. дисс. канд. техн. н. Белорус. политехн. ин-т, Минск, 1955.

78894 П. **Приготовление слюды. Эйхенауэр** (Preparation of mica. Eichenauer F.). Англ. пат. 725434, 2.03.55

Куски слюды, предварительно пропитанные водой, расщепляются на чешуйки замораживанием. Механич. обработка может предшествовать или следовать за замораживанием. Предварительная обработка может быть проведена нагреванием до 300°. Замораживание может последовательно повторяться. Изоляционные материалы могут быть получены прессованием чешуек или с помощью связующего. в-ва, соединяющего чешуйки между собой. М. С.

78895 П. **Листовое стекло, содержащее полупрозрачные линейные полосы. Стуки** (Glass sheet containing translucent linear strips. Stookey Stanley D.) [Corning Glass Works]. Канад. пат. 511781, 12.04.55

Отдельные прямолинейные участки стекольного листа, содержащего NiO (0,01—0,3) и CaO (0,001—0,03) в отношении NiO/CoO = 10/1, облучаются УФ-лучами. Затем лист подогревают, причем развивающиеся светорассеивающие кристаллиты образуют непрозрачные полосы в стекле. В. Т.

78896 П. **Способ и приспособление для обработки стекла или аналогичных силикатных материалов емкостным нагревом для целей фриттования, спекания и соединения между собой указанных материалов** (Verfahren und Vorrichtung zur Behandlung von Glas oder anderen sich ähnlich verhaltenden siliziumhältigen Stoffen durch kapazitive Erwärmung, zwecks Herstellung gefritteter und gesinterter Gegenstande und zum Verbinden von Körpern aus solchen Stoffen durch Schweißen) [Stölzle Glasindustrie A.-G.]. Австр. пат. 181383, 10.03.55 [Keram. Z., 1956, 8, № 4, 17 (нем.)]

Частицы указанных материалов подвергаются действию ВЧ-поля, причем образующееся от диэлектрич. потерь тепло, в зависимости от длительности его воздействия, фриттует или спекает материалы. Установка состоит из ВЧ-генератора и ВЧ-печи соответствующей конструкции. С. Т.

78897 П. **Способ и аппаратура для получения волокна из волокнообразующих веществ. Слейтер, Сноу, Филипс** (Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Fasern aus faserbildenden Werkstoffen. Slayter Games, Snow Henry J., Philipps Samuel D.) [Owen-Corning Fiberglas Corp.]. Пат. ФРГ 941384, 12.04.56

Способ получения волокна из волокнообразующих в-в заключается в том, что на струю расплавленного в-ва направляется газовый поток, окруженный защитной средой для образующихся волокон. В качестве газового потока используется пар, а в качестве защитной среды для волокна применяются нефтяные масла. Защитная среда вводится таким образом, что изолирует струи стекла от атмосферного воздействия во время вытягивания из них волокон. Защитная зона, окружающая струи, не должна пропускать водосодержащих в-в. Рекомендуется применять в качестве защитной среды испаряющуюся жидкость. Приводится описание установки. М. А.

78898 П. **Способ получения стеклянных нитей. Ридель** (Verfahren zur Gewinnung von Glasfäden. Riedel Walter) [Hans Christoph Riedel]. Пат. ФРГ 941152, 5.04.56

Рекомендуется способ получения стеклянных нитей и стеклянной пряжи с развитой поверхностью и высокой адсорбционной способностью (для фильтрования газов и жидкостей, для применения в качестве носителя контактных в-в и катализаторов, для применения в качестве изоляции). Способ заключается в том, что стеклянные нити или пряжа обрабатываются водяным паром или р-рами кислот, щелочей или солей при повышенном давлении. Р-ры к-т, щелочей или солей, после их нанесения на стеклянное волокно, удаляются последующей обработкой водой, а затем с помощью тепловой обработки удаляется р-ритель и влага из нитей и пряжи. Образующееся в-во после обработки нитей и пряжи спец. р-ром солей осаждается в порах стеклянных волокон после их выщелачивания. Предлагается применение стеклянных волокон, обработанных одним из указанных способов, в качестве устойчивой высокотемпературной изоляции. М. А.

78899 П. **Асфальтовая эмульсия для покрытия матов из стеклянного волокна. Фаррис** (Asphalt emulsion and a process of coating a glass fiber mat with it. Farris Robert W.) [Owens-Corning Fiberglas Corp.]. Пат. США 2712506, 5.07.55

Для произ-ва матов из стеклянного волокна предлагается водн. эмульсия, содержащая 1—60 вес.% асфальта (30—60 вес.%), 0,005—0,5 вес.% анионового гидрофильного соединения, напр. ди-(2-этилгексил) фосфата аммония или щел. металла и 1—5 вес.% тонкодисперсной глины. М. Ш.

78900 П. **Способ изготовления пористых плит. Ангер** (Verfahren zur Herstellung poröser Platten. Anger Hermann) [Wilhelm Schuber G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 900332, 21.12.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 47, 10789 (нем.)]

Фильтровальные и диафрагмовые пористые плиты изготовляются из двух или более слоев, соединенных вместе посредством нагрева и давления и состоящих из материалов, поверхность которых при достаточном нагреве размягчается, напр. стекло и кварц. И. К.

78901 П. **Метод выполнения соединения литых труб. Джонстон** (Method of making a molded pipe joint. Johnston James C.) Пат. США 2721159, 18.10.55

Патентуется метод соединения секции глазурованной глиняной трубы, конец которой заходит в раструб другой. Наружная поверхность этого конца трубы шлифуется для удаления глазури и придания ей пористости, после чего она вплотную подгоняется к внутренней поверхности раструба другой трубы. Пористая поверхность покрывается тонким однородным слоем уплотняющего материала в жидком состоянии, который пропитывает эту поверхность и затвердевает. Для размягчения внутренней поверхности раструба и уплотняющего покрытия применяется р-ритель, который после подгонки и соединения обеих поверхностей улетучивается. А. Б.

78902 П. **Способ изготовления эмалей и глазурей. Шультхейс, Шультхейс** (Verfahren zur Herstellung von Emails und Glasuren. Schultheis Peter, Schultheis August) [Fa. Schultheis & Söhne]. Пат. ГДР 10269, 23.08.55

В состав шихт для эмалей и глазурей вводятся хлориды

в кол-вах >1% (или в-ва, образующие хлориды в процессе варки). Введение хлоридов повышает белизну титановых эмалей. М. С.

78903 П. Способ изготовления сшивных эмалированных изделий. Берг, Хершельман, Демель (Verfahren zur Herstellung gefalzter, emaillierter Erzeugnisse. Berg Alfred, Herschelmann Wilhelm, Dehmel Fritz). Пат. ГДР 9991, 30.06.55

На места соединения деталей котлов, ведер и т. п. наносится слой шликера и высушивается. Затем производится соединение деталей на обычной фальцовочной машине. В процессе эмалирования эмаль внутри фальца оплавляется, получается прочный шов, пузыри и поры не образуются. М. С.

78904 П. Керамический диэлектрик и процесс его изготовления. Дей, Кали (Ceramic dielectric and process of preparing it. Day Jean, Calis Micheline) [Compagnie Generale de Telegraphie Sans Fil]. Пат. США, 2730450, 10.01.56

Для получения керамич. диэлектрика с диэлектрич. постоянной в пределах 25—30 и термич. коэфф. $\sim 25 \cdot 10^{-6}$ рекомендуются следующие соотношения компонентов (в %): TiO_2 34—45, 37—42, 45, ZrO_2 40—27, 35—30, 37 BaO 7—5, 7—5, 6,4; ZnO 4—3, 4—3, 3,6; SnO_2 1—10 3—8, 5; глины 12—18, 11—9, 10. Компоненты смешиваются на воде в фарфоровой шаровой мельнице. Полученная паста сушится, дробится и затирается с органич. связкой для получения однородных изделий, которые обжигаются $\sim 1320°$. Диэлектрич. потери при 1 *кг/цикле* составляют $< 0,2\%$. С. Т.

78905 П. Электроизоляторы из керамических в-в для поддержания и изоляции независимых от температуры колебательных контуров и подобных сооружений (Elektrischer Isolierkörper aus keramischem Stoff für die Halterung und Isolirung temperaturunabhängiger Schwingungskreise und ähnlicher Einrichtungen) [Steatit-Magnesia A.-G.]. Пат. ФРГ 905988, 8.05.54 [Keram. Z., 1956, **8**, № 4, 177 (нем.)]

Изоляционные тела в основном состоят из смеси компонентов MgO-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2, большей частью содержат 35% TiO_2 и соотношение $MgO : Al_2O_3$ лежит между 3 : 2 и 1 : 9. Спекание смеси из глины, талька и TiO_2 создает известные трудности. Это обходят тем, что Al_2O_3 вводят не в виде глины, а в виде алюмосиликатов, напр. андалузита ($Al_2O_3 \cdot SiO_2$). Введение Al_2O_3 в виде корунда также облегчает спекание. Замена части TiO_2 на ZrO_2 усиливает компенсацию термич. расширения. Добавление ZrO_2 уменьшает диэлектрич. потери. Вполне подходящие массы могут быть изготовлены полной заменой TiO_2 на ZrO_2. Из разных масс и их комбинаций можно изготовить изоляторы с небольшим термич. расширением, с незначительно повышенной диэлектрич. постоянной (10 и меньше), с положительным коэфф. термич. расширения. Б. В.

78906 П. Диэлектрик на основе титаната бария (Barium titanate dielectric) [Eric Risistor Corp.]. Австрал. пат. 200715, 23.02.56

С высокой диэлектрич. постоянной на основе $BaTiO_3$ керамич. диэлектрик содержит менее чем 4% по весу Fe и Ca, но каждого из этих составляющих не должно быть $< 0,3\%$. С. Т.

78907 П. Ферромагнитные керамические материалы, обладающие прямоугольной петлей гистерезиса. Алберс-Шонберг (Ferromagnetic ceramic materials with hysteresis loops of rectangular shape. Albers-Schoenberg Ernst) [Steatite Research Corp.]. Пат. США 2715109, 9.08.55

Введение добавок некоторых окислов к магний-марганцовому ферриту улучшает прямоугольность петли гистерезиса. К числу таких добавок относятся окислы Ca, Cd и Y, ионные радиусы которых соответственно равны 1,06, 1,03 и 1,06 Å. Предполагается, что вхождение ионов, радиусы которых заключены в интервале 1,0—1,1 Å, способствует появлению в кристаллах умеренных внутренних напряжений, которые улучшают прямоугольность гистерезисной петли. Смесь исходных компонентов размалывается, кальцинируется и снова размалывается. После добавки 1% органич. связки и 5% воды масса размешивается и просеивается через сито с 64 *отв/см²*, образовавшаяся крупка прессуется в стальных формах в требуемые изделия, которые обжигаются при 1290—1315°. Магний-марганцовые ферриты, обладающие прямоугольной петлей гистерезиса получаются обжигом смеси, содержат (в мол.%): MnO 5—60, MgO 8—50, Fe_2O_3 25—50 с добавкой окисла металла 0,5—7,0, ионные радиусы которых находятся в интервале 1,0—1,1 Å. Ферриты могут содержать в качестве добавок окиси следующих 2-валентных металлов (в %): CaO 0,5—5,0, CdO 1,0—7,0, Y_2O_3'', 1—6,0. А. Б.

78908 П. Способ изготовления ферромагнитных масс. Хек (Verfahren zur Herstellung ferromagnetischer Massen. Heck Carl) [Süddeutsche Apparate-Fabrik G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 917726, 9.09.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 10, 2271 (нем.)]

Масса обрабатывается до образования магнетита (Fe_3O_4); другие ферромагнитные порошки и (или) порошкообразные окислы металлов (ZnO, Mn_2O_3, CuO, MgO) добавляются. А. В.

78909 П. Ферромагнитный керамический элемент (Elément céramique ferromagnétique) [Steatit-Magnesia A.-G.]. Франц. пат. 1100710, 23.09.55 [Ind. céram., 1955, № 470, d15 (франц.)]

Патентуется способ, позволяющий изменять форму кривой гистерезиса в результате появления в детали остаточных напряжений, которые создаются резким охлаждением после отжига. А. О.

78910 П. Полупроводниковый материал (Partially conductive compositions) [Soc. Le Carbone-Lorraine]. Англ. пат. 710079, 9.06.54

Полупроводниковый материал, обладающий отрицательным температурным коэфф., получают путем формования из смеси окислов Ti и Al и последующего восстановления в среде чистого H_2. Для увеличения механич. прочности изделие пропитывают смолой, напр. фенолформальдегидной, найлоном или силиконом, вводимой в кол-ве до 10%. Примененные окислы Ti отвечают составу $TiO_{1,67}$—$TiO_{1,99}$; содержание Al_2O_3 в смеси составляет 0,5—99%. В. З.

78911 П. Электропроводные пористые материалы (Electrically conducing porous materials) [Compagne Generale D'Electro Ceramique]. Англ. пат. 713645, 18.08.54

Электропроводный пористый материал состоит из агломератов керамич. зерен, металлизированных с поверхности. Металлизация осуществляется пропитыванием металлизирующей смесью или осаждением паров или катодным распылением. Агломераты получаются эмалированием или сваркой при расплавлении металлич. покрытия. Пористость увеличивается при добавке сгорающих масс, таких как опилки, выделяющих газ при выгорании в процессе обжига. Напр., осажденный металл — Ag, Au или окись меди может быть использован после погружения массы в щел. р-р и приведения ее в контакт с Al до удаления всех черных пятен. Г. М.

78912 П. Керамические строительные изделия и способ их изготовления. Нейман (Keramische Baukörper und Verfahren zu dessen Herstellung. Neimann Waldemar). Пат. ФРГ 919397, 21.10.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 22, 5155 (нем.)]

Фракционированный бой кирпича с зернами крупностью до 4 *мм* формуется совместно с 12—25% глины, затем полученный сырец обжигается. К глине может быть добавлено до 5% пылевидных отходов от дробления боя кирпича. Е. Ш.

ХИМ

78913 П. Способ производства пористых керамических изделий. Глук (Procédé pour la fabrication de masses ou de corps poreux en céramique. Gluck P.). Франц. пат. 1108527, 13.01.56 [Ind. céram., 1956, № 474, 99 (франц.)]

К керамич. сырому материалу, напр. к глине, каолину и т. п., добавляется в качестве выгорающей добавки (во влажном или сухом состоянии) смесь тонкодисперсного древесного угля (ДУ) и тонкоизмельченных древесных опилок (или торфа). ДУ образует пористые каналы для удаления газа из внутренних зон изделия и для подвода к ним воздуха, что обеспечивает полное выгорание добавок при обжиге. Содержание ДУ в смеси 20—80%. В. З.

78914 П. Способ приготовления пористых изоляционных материалов. Шнейдер (Verfahren zur Herstellung von porösen Isoliermaterialien. Schneider Josef) [Deutsche Gold-und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler]. Пат. ФРГ 928039, 23.05.55

Способ основан на применении разлагающихся при нагревании материалов с выделением газообразных продуктов. Эти материалы замешиваются в водн. суспензию высокодиспергированных минер. волокнистых материалов асбеста, шлаковой ваты. Напр., в суспензию из 500 *см*^{3} воды, 50 *г* асбестового волокна, 50 *г* гипса, 170 *г* огнеупорной глины 20 *г* легкоплавкой глины добавляется 21 *см*^{3} белильной извести (с 10% активного хлора) и 3 см^3 40% H_2O_2 с 0,25 *г* сапонина. Отформовка из этой смеси вначале высушивается при 80—100° и затем обжигается при 600°. Получается исключительно стабильный пористый изоляционный материал с объемным весом в пределах 0,3—0,35 *кг/л*. Обожженый изоляционный материал пропитывается эмульсией следующего состава: 200 *г* битума, плавящегося при 35—40°, пасты из 200 *г* глины и 150 *г* воды. С. Т.

78915 П. Производство прозрачного фарфора. Иноуэ (透光性磁器の製造方法．井上時), Япон. пат. 9334, 21.12.55 (япон.)

Для произ-ва прозрачного фарфора берется смесь 25—33%-ной серицитовой глины состава (в %): SiO_2 74,86, Al_2O_3 17,38, Fe_2O_3 0,54, CaO 0,27, MgO 0,21, K_2O 1,92, Na_2O 0,36, каолина и полевого шпата. Эта смесь обладает хорошей связностью и пластичностью. После формовки и сушки изделие покрывают глазурью и обжигают в окислительной атмосфере. Процесс превращения смеси в фарфор полностью завершается при 1160—1180°. Если содержание серицитовой глины <25%, то пластичность смеси будет недостаточной для формования, изделия же из такой смеси после их обжига будут такими же твердыми, как и из обычного фарфора. Если же содержание серицитовой глины в смеси выше 33%, то и пластичность будет весьма большой, в результате чего при формовке будет происходить большая усадка и возможное появление трещин. М. Г.

78916 П. Производство фарфора, покрытого глазурью. Като (霜狀肌面を有する陶磁器體の製造方法・加藤左治), Япон. пат. 9335, 21.12.55

Берется смесь (в вес. ч.): полевого шпата 28, глины «амакуса» 30, глины «гайромэ» 22, каолина 12, кремня 8. Затем смесь формуют, просушивают и обжигают. Берут отдельно (в вес. ч.): кремня 4,5 и полевого шпата 3, талька 0,4, извести 0,05, глины «амакуса» 0,5, глины «гайромэ» 1 и каолина 0,5, все смешивают и добавляют аравийской камеди ⩽0,5, водорослей Gloiopeltis furcata, клей папоротника и воды 2 и этой смесью глазуруют. После нанесения глазури изделия обжигаются при 1300—1350°. М. Г.

78917 П. Производство фарфора. Хирабаяси (陶磁器製造法．平林正也) [松風工業株式會社. Мацукадзэ когё кабусики кайся]. Япон. пат. 4541, 30.06.55

Патентуется состав фарфора (в %): ZrO_2 18—70, SiO_2 9—60, Al_2O_3 0,5—40, LiO_2, Na_2O, K_2O 0,04—7, BaO, ZnO, CaO, MgO 0,2—13, TiO_2, ThO_2, BeO 10. Состав обжигается при 1200°. Указанный состав предназначается главным образом для изготовления опорных изоляторов, используемых при сборке электроннолучевых трубок (трубок Брауна), ранее изготовляемых из стеатитового и кордиеритового фарфора. Сопротивление разрыву под нагрузкой после резкого охлаждения фарфора, нагреваемого предварительно в течение 10 минут при 300°, 1,54 *кг*. При обжиге фарфора при разрежении в нейтр. газовой среде можно получить материал с весьма низкой газоотдачей. Опыты по определению газоотдачи проводились в электронной трубке при т-ре ~800° путем обработки патентуемого фарфора водородом 10 мин. М. Г.

78918 П. Метод производства кислых огнеупорных масс и кирпича. Штейнхофф (Verfahren zur Erzeugung kieselsäurehaltiger feuerfester Massen und Steine. Steinhoff Eduard) [Didier-Werke A.-G.]. Пат. ФРГ 934280, 13.10.55

Патентуется метод изготовления огнеупорного кирпича и масс кислого характера, состоящих из грубомолотого кварцита (I) от 90 до 10% и тонкомолотого $ZrSiO_4$ (II) 10—90% на связке из сульфитного щелока. При содержании II<20% в шихту вводят в качестве связки гашеную известь. Содержание Al_2O_3 в I не должно быть >0,2, во II >0,4%; размер зерен I 0,5—4 *мм*, II < 0,1 *мм*, часть зерен II может иметь размеры 0,1—4 *мм*. Огнеупорные изделия, содержащие >20% II, обжигают при т-ре ~1600°, <20% II и с добавкой CaO при т-ре ~1450° или могут использоваться без обжига. Изделия и массы обладают малым коэфф. термич. расширения (при 1000°<0,3%) и постоянством объема при высоких т-рах. С. Г.

78919 П. Керамический материал и способ его изготовления (Matériau céramique et procédé pour la fabrication de ce matériau. France) [Compagnie Générale de Télégraphie sans Fil]. Швейц. пат. 296599, 1.05.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 24, 5627, (нем.)]

Смесь из огнеупорного основного окисла такого, как MgO и металла, такого, как Ni, затем одного из таких окислов, как SiO_2, ZrO_2, TiO_2 или Al_2O_3 и летучего органич. связующего такого, как церезит, прессуется под давлением. Отпрессованное изделие обжигается в среде N_2 при 400°, т-ра медленно поднимается до 900°. Изделие снова обжигается в печи с угольным сопротивлением при 1400° в среде N_2 и охлаждается в той же среде. Примерный состав (в %): MgO 54, Ni 40, Al_2O_3 6. Изделия отличаются огнеупорностью, хорошей теплопроводностью и термостойкостью. С. Г.

78920 П. Огнеупорные материалы. Хьюэр (Refractory products. Heuer R. P.). Австрал. пат. 162407, 28.04.55

Основной необожженный огнеупорный материал, пригодный для использования в необожженом состоянии, состоит главным образом из MgO и 3—15% порошкообразного железа с тониной помола в 28 меш. И. М.

78921 П. Огнеупорный связующий материал и способ его получения (Refractory bonding material and process for making same) [Kaiser Aluminum & Chemical Corp.]. Англ. пат. 732590, 29.06.55

Для получения субмикроскопич. кристаллич. форстерита тонкодисперсное соединение Mg, способное превращаться при обжиге в MgO, смешивают с 20—60% SiO_2. SiO_2 может быть в виде диатомовой земли или дыма и должна иметь уд. поверхность >6000 *см*^{2}/*г* и уд. в. <0,4 *г/см*^{3}; полученную смесь обжигают. Образовавшийся форстерит обладает уд. в. 0,72—1,36 *г/см*^{2} при зернистости — 200 меш. В. З.

78922 П. Керамическая смесь. Браунстейн (Ceramic mixture. Braunstein E.). Австрал. пат. 167141, 15.03.56

Две керамич. композиции, одна порошкообразная, состоящая из окиси Zn, окиси Mg, силиката Na, бората Na, жировика, и другая из водн. р-ра хлоридов Zn, Mg, NH_4 и Na, смешиваются в пропорции 40—70% 1-й композиции и 60—30% 2-й. С. Т.

78923 П. Огнеупор для разливочного стакана и пробки, содержащий хром. Накахара и др. (Refractory nozzle and stopper composition containing chromium. Nakahara Fumio, et al.) [Yawata Iron Manufg. Co.]. Япон. пат. 640, 4.02.54 [Chem. Abstrs, 1954, 48, № 22, 14150 (англ.)]

Смесь состоит из (в %): хромовой руды (диам. <1,5 *мм*) 65, содержащей Cr_2O_3 28—32, обожженной хромовой руды (диам. <3 *мм*) 22, содержащей Cr_2O_3 23—8, клинкера MgO (диам. 0,3 *мм*) 8, содержащего MgO>85, глины (диам. 0,3 *мм*) 5, содержащей SiO_2 65 и Al_2O_3 25 и рапы 6. Смесь формуется, сушится и обжигается при 1410—1500°. А. М.

78924 П. Способ замедления разрушения огнеупорного кирпича и изделий из него. Шей (Method of retarding disintegration of fire-brick and product thereof. Shea James A.) [United States Steel Corp.]. Пат. США 2724887, 29.11.55

Способ состоит из покрытия огнеупора хлористым литием и затем выкладки им на огнеупорном цементе футеровки доменной печи. С. Т.

78925 П. Способ производства высокоогнеупорных изделий (Verfahren zur Herstellung höchstfeuerfester Stoffe. Rey Marcel)[Soc. des Electrodes et Refractaires Savoie]. Пат. ГФР, 922696, 20.01.55

Высокоогнеупорные термостойкие изделия, устойчивые к воздействию окислительной и восстановительной среды, изготовляют из смеси кристаллич. Al_2O_3 и SiC. Отношение Al_2O_3 : SiC в шихте должно быть >4, размеры зерен (вес.%): <0,1 *мм* 30, от 0,5 до 1 *мм* 70. Изделия прессуют полусухим способом на водн. р-ре декстрина с введением 5% (по отношению к весу жидкости) фторидов щел., щел.-зем. металлов, алюминия, криолита или смеси фторидов. После сушки изделия обжигают в окислительной атмосфере при 1800°. С. Г.

78926 П. Производство абразивных шлифовальных кругов. Кос (Abrasive and grinding wheel. Coes Loring, Jr) [Norton Co.]. Пат. США 2725286, 29.11.55

Шлифовальный круг готовится из абразивного материала, полученного обжигом боксита с последующим помолом его до тонкости пудры и прессованием в формах. Полученные изделия подвергаются вторичному обжигу при 1550° в течение 2 час. Абразивный материал имеет следующий состав (в %): Al_2O_3 65—97, SiO_2 3—16, Fe_2O_3 4—35, $TiO_2 \leqslant 12$, $CaO \leqslant 1,5$, $MgO \leqslant 1$, другие окислы составляют менее 2%, присутствие кристаллизационной воды не допускается. Полученный абразивный материал имеет твердость по шкале Мосса, близкую к девяти, тонкую кристаллич. структуру и прочность, превышающую прочность плавленого глинозема. В качестве связующего материала используется термостойкая фенолформальдегидная смола. В. Г.

78927 П. Метод спаивания металла с керамикой. Кнохель, Эбер, Эрингер (Method for forming metal to ceramic seal. Knochel William J., Eber Mortimer, Ehringer Hermann J.) [Westinghouse Electric Corp.]. Пат. США 2724892, 29.11.55

Метод состоит в прокаливании подлежащей спаиванию керамич. детали в течение 30 мин. при 1000° в воздушной среде для сжигания на ее поверхности всех загрязнений, последующем нанесении на нее с подходящим связующим смеси гидридов таких металлов, как Ti, Zr, Ta, V, Cm, Th, покрытии серебряным припоем, наложении на поверхность спаиваемого металла и обжиге в защитной атмосфере. Гидриды металлов при этом восстанавливаются и образуют с Ag стойкий неактивный сплав. С. Т.

78928 П. Метод спаивания металла с керамикой (Methods of producing ceramic to metal seals) [British Thomson-Houston Co., Ltd]. Англ. пат. 726647, 23.03.55

Поверхность керамич. материала металлизируется путем ее покрытия металлич. порошком с последующим спеканием. Металлич. порошок состоит из Mn и Ni в пропорции, дающей эвтектику и Mo в кол-ве 30—50% от веса порошка. С. Т.

78929 П. Способ обжига и (или) спекания различных материалов (Method fof calcining and or sintering material) [Metallges A.— G.]. Англ. пат. 714851, 1.09.54

Предлагается метод обжига окислов, сульфатов или силикатов щел.-зем. металлов, глин, бокситов, фосфатов и их смесей на аглорешетке путем добавки к обжигаемому материалу (М) топлива. Толщина обжигаемого слоя М 50—300 *см*. Воздух принудительно подается сверху, поджигает смесь, а газы просасываются вниз. Более грубые фракции М располагаются ближе к решетке. Недожог отделяется от хорошо спеченного М просеиванием или по об. весу. С. Г.

78930 П. Агрегат для разработки глин, каолинов, мела и подобных минералов. Бауман, Брейтлинг (Abbaugerat für Tone, Kaoline, Kreide und ähnliche Mineralien. Baumann Karl, Breitling Kurt) [Institut für angewandte Mineralogie]. Пат. ГДР. 11009, 20.12.55

Агрегат отличается наличием вращающейся цилиндрич. щетки, снабженной проволочными или врубовыми зубцами и систематич. промывкой щетки водой. Между указанными зубцами имеются отверстия, через которые из полого вала подводится вода. В полом валу щетки может быть устроено шиберное устройство, позволяющее направлять воду на нужный участок цилиндрич. щетки. В этой щетке могут быть предусмотрены разбрызгивающие сопла. Цилиндрич. щетка, разбрызгивающее устройство и привод монтируются на раме, имеющей возможность горизонтального и вертикального перемещения по отношению к направлению разработки породы. Рама опирается на подвижную станину, движение которой независимо от поворота цилиндрич. щетки. Приводится схематич. чертеж. Е. Ш.

78931 П. Метод и устройство для исследования дымовых газов. Барцик (Verfahren und Einrichtung zur Prüfung von Rauchgasen. Barzik Heinrich). Пат. ГДР 10694, 26.10.55

Описывается метод исследования дымовых газов, особенно для керамич. печей, отличающийся тем, что из дымового борова отходящие газы по спец. трубопроводу отсасываются вентилятором, охлаждаются и подаются с определенной скоростью в подогревательное устройство, где эти газы нагреваются до т-ры воспламенения; при этом по величине и характеру пламени судят о наличии в отходящих газах горючих компонентов. М. С.

78932 П. Производство штукатурки. Сига (壁材料製造方法·志賀淺水), Япон. пат. 3235, 14.05.55

В известковый р-р добавляют $MgCl_2$, $MgSO_4$, $Al_2(SO_4)_3$ и рапу перемешивают и получают пасту, смешиваемую с негашеной известью, которую затем гасят. Полученную массу смешивают с 2—4 ч. гашеной извести. М. Г.

78933 П. Состав для строительного блока. Франз (Composition for a building block. Franz Carl L.). Канад. пат. 514498, 12.07.55

Строительный блок приготавливается из (в вес.%): порошкообразного обожженного гипса 30, порошкообразной пихтовой смолы 5, наполнителя, состоящего из кусочков волокнистого материала растительного происхождения 65. Все тщательно перемешивается с достаточным кол-вом воды для получения пластичной массы, подвергается давлению для удаления излишней влаги и покрывается шеллаком. И. М.

78934 П. Производство огнеупорного цемента. Судзуки (耐火セメント製造法·鈴木信一), Япон. пат. 2039, 26.03.55

К отходам алюминиевой или дюралюминиевой пром-сти (остаточная зола) добавляют огнеупорную глину (можно и не добавлять) и фосфорную кислоту. Затем к р-ру добавляют сульфат аммония или же сульфат натрия и аммоний. Полученный огнеупорный цемент весьма хорошо твердеет на воздухе. При добавлении та-

XUM

кого цемента к шамоту, магнезиальному клинкеру, циркону и глинозему получается цемент с высокой пластичностью и незначительной остаточной огневой усадкой. М. Г.

78935 П. Производство огнеупорного цемента. **Судзуки** (耐火セメント製造法. 鈴木信一), Япон. пат. 983, 17.02.55

К обычной или обожженной глине добавляют сульфитный щелок и фосфорную к-ту или же ее кислые соли. Смесь подогревают (можно и не подогревать) и измельчают. Полученный таким образом цемент может быть использован для изготовления огнеупоров, не требующих дальнейшего обжига. М. Г.

78936 П. Производство доломитового клинкера **Мада** (ドロマイトクリンカ製造法. 眞田義彰), 磐城セメント株式會社 [Иваки сэмэнто кабусики кайся]. Япон. пат. 980, 17.02.55

К смеси доломита и $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ добавляют некоторое кол-во воды и H_2SO_4 и перемешивают. При этом $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ полностью растворяется и хорошо покрывает поверхность зерен доломита. Затем вся эта смесь обжигается при 1600° во вращающейся печи. М. Г.

78937 П. Производство теплоизоляционного бетона. **Махо** (断熱コンクリト製造法. 眞保義郎. Япон. пат. 2286, 5.04.55

К измельченной смеси диатомовой земли и пемзы добавляют силикат натрия. После того как порошок адсорбирует достаточное кол-во силиката натрия, его подогревают и из него изготовляют клинкер, который вновь дробят и получают теплоизоляционный цемент. К полученному цементу в качестве заполнителя добавляют крупные и средние зерна диатомовой земли и пемзы. Затем вводят некоторое кол-во фторсиликата натрия, хорошо перемешивают и добавляют воду. М. Г.

78938 П. Изготовление бетонных блоков для построек облегченного типа. **Сато** (輕量建築用コンクリートブロック の製造方法. 佐藤專八), Япон. пат. 443, 27.01.55

К 1000 объемн. ч. опилок добавляют 500 ч. 5%-ного р-ра хлористого магния или же хлористого кальция, все перемешивают и после того как опилки достаточно хорошо пропитаются этим р-ром их сушат. Затем добавляют смешанный р-р из 5%-ного р-ра силиката натрия (350 ч.), 5%-ного р-ра сульфата хрома (150 ч.) Опилки вновь хорошо пропитывают, смешивают их с 350 или 400 ч. цемента, добавляют воду, тщательно перемешивают и формуют. После обработки блоки из этой массы вновь пропитывают смешанным р-ром из 20%-ного р-ра силиката натрия и 20%-ного р-ра сульфата хрома. Вследствие пропитки бетонных блоков с заполнителем из опилок солями щел. металлов, опилки становятся негорючими. Блоки обладают высокой водонепроницаемостью и хорошими теплоизоляционными свойствами. М. Г.

78939 П. Огнеупорный бетон. **Йосики, Мацумото** (複結合材配合耐火コンクリート. 吉木文平, 松元邦治). [旭硝子株式會社, [Асахи гарасу кабусики кайся]. Япон. пат. 2991, 30.04.55

Шамот с содержанием 50—70% крупных и 50—30% мелких зерен смешивают с 15—30% смеси из глиноземистого цемента и альбита, взятых в пропорции 4 : 1 или 1 : 1. Бетон из этой смеси применяется как огнеупорный материал для кладки печей, работающих при высоких температурных режимах. Внутренние детали печи футеруются сырым необожженым бетоном. При т-ре в печи ~900° происходит обезвоживание продуктов гидратации глиноземистого цемента, и прочность бетона снижается до 70—90 *кг/см²*. По мере повышения т-ры в печи свыше 1000° происходят связь альбита с другими компонентами бетона и повышение прочности до 120—150 *кг/см²*. Коэфф. усадки не превышает 0,3%. Образования трещин не наблюдается. М. Г.

78940 П. Асбестовый кровельный войлок и методы приготовления его. **Кларво** (Asbestos roofing felt and method of manufacture. Clarvoe George W.) [Johns-Manville Corp.]. Канад. пат. 513307, 31.05.55

Многослойный гибкий кровельный материал готовится из асбестового волокна с последующей пропиткой асфальтом. Верхний покровный слой состоит из асбестовой бумаги, поры которой пропитаны стеариновой к-той, взятой в кол-ве 0,5—10% для образования тонкой водонепроницаемой и несмачивающейся водой пленки, одновременно являясь прочным связующим материалом между верхним и нижним слоями. Стеариновая к-та может быть растворена в легко испаряющейся жидкости, которая удаляется при сушке верхнего листа, после чего верхний и нижний слои склеивают прессованием. В. Г.

См. также: Силикаты 78435, 79663. Стекло 78427, 78474. Вяжущие материалы 77550, 78500, 80345

ПОЛУЧЕНИЕ И РАЗДЕЛЕНИЕ ГАЗОВ

78941. Использование кислорода в технологических процессах за рубежом. **Васильев Ф. Ф.**, Тр. Всес. н.-и. ин-та кислород. машиностр., 1956, № 1, 110—123

78942. Удаление кислорода из смеси с инертными газами при помощи меди. **Торочешников Н. С., Бродянский В. М., Портной Р. И., Захаров В. Г.**, Хим. пром-сть, 1956, № 4, 224—230

Исследована очистка сырого Ar от O_2 связыванием O_2 активной гранулированной Cu (I) при 450—500°. При объемной скорости 150 остаточное содержание не превышало порядка тысячных долей процента. Восстановление окислов Cu (главным образом CuO) осуществлялось смешанным (городским), коксовым, генераторным или другим многокомпонентным газом (II). Установлено, что процесс восстановления начинается при 280° и наиболее интенсивно протекает при 330—550°; наличие в II CO обеспечивает полноту восстановления. Крекирования II с образованием на поверхности I аморфного углерода не происходит. Степень использования I падает в течение первых четырех циклов и затем составляет: при очистке газа с начальным содержанием $x_0 = 20\%$ O_2 6%, а при $x_0 = 40\%$ O_2 3%. Разбавление сырого Ar с $x = 20\%$ O_2 водяным паром до содержания $x_0 = 20\%$ увеличивает степень использования I до 8%. Приведена схема и некоторые данные установки для очистки от O_2 30—35 *нм³* /час аргона с $x_0 = 10$—14% O_2. А. Р.

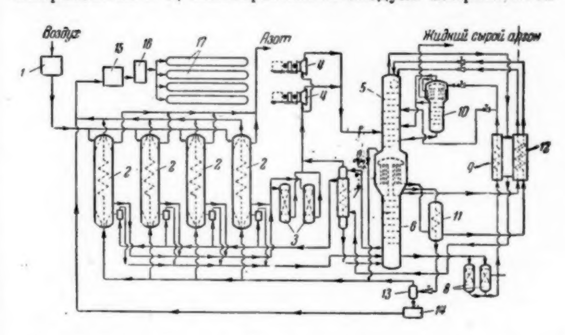
78943. Применение дунита для тонкой очистки инертных газов от кислорода. **Есенберлин Р. Е.**, Хим. пром-сть, 1956, № 4, 244—245

Исследована эффективность дунита (I) в качестве катализатора в процессе тонкой очистки N_2 и Ar, содержавших до 3% O_2. Кол-во H_2, вводимого в каталитич. печь, на 5—10% превышало кол-во, необходимое для полного связывания O_2. Найдено, что каталитич. действие I начинается при 300° и достигает наибольшей активности при 550°; при этой т-ре остаточное содержание O_2 в газе не обнаруживается аммиачным р-ром полухлористой Cu. Каталитич. активность I при 550° не снижается с течением времени. А. Р.

78944. Производство больших количеств чистого кислорода. (High-purity oxygen heads for big volume.—), Chem. Engng, 1956, **63**, № 2, 122, 124 (англ.)

Для получения высококачественной стали по методу Брассерта используются конвертеры типа бессемеровских, куда вдувается O_2 чистотой ≥ 99,5%. Металлургич. з-д обслуживается воздухоразделительной установкой, производящей ~4700 *м³/час* O_2 чистоты 99,5%. Воздух сжимается турбокомпрессором *1* до давл. 5,8 *ата*; мощность привода (паровая турбина) 2200 *квт*. Для охлаждения воздуха служат четыре регенератора *2*, в каждом из которых имеется самостоятельный змеевик

для вывода O_2, благодаря чему не происходит загрязнения его CO_2 и влагой; 2 загружены дробленым камнем. Часть воздуха выводится из средней части *2*, подвергается дополнительной очистке в адсорберах *3* и направляется на расширение в турбодетандеры *4*, а оттуда — в верхнюю колонну *5* воздухоразделительного аппарата. Холодный воздух из *2* направляется в нижнюю колонну *6*; часть воздуха отсюда поступает в теплообменник-ожижитель *7*, охлаждаемый N_2, сжижается и возвращается в *6*; некоторое кол-во воздуха направляется



из *7* в *4*. Жидкость из куба *6* проходит через адсорберы *8* (для поглощения ацетилена), азотный переохладитель *9* и распределяется по двум направлениям: одна часть ее направляется в *5*, а другая — в конденсатор аргонной колонны *10*; отсюда пары поступают в *5*. Жидкий N_2 отбирается из карманов конденсатора воздухоразделительного аппарата, а также образуется в выносном конденсаторе *11*; оба потока жидкого N_2 проходят переохладитель *12* и посупают на орошение в *5*. Сырой аргон чистоты $\geqslant 90\%$ отбирается из *10* в жидком состоянии. Газообразный O_2 отбирается непосредственно из *5*, а также образуются при испарении в *11*; неиспарившийся O_2 отделяется в сепараторе *13*, испаряется в испарителе *14* и поступает в компрессор *15*, а основное кол-во O_2 проходит через *2* и также поступает в *15*, где сжимается до давл. 26 *кг/см²*. Для сжатия O_2 применены четырехступенчатые поршневые компрессоры (3 шт.) с графитовыми кольцами; для нормальной работы колец O_2 должен быть влажным, для чего во всасывающую линию инжектируется вода. Сжатый O_2 подвергается осушке в аппарате *16* и направляется в ресиверы *17*, каждый из которых характеризуется внутренним диам. 2,4 *м* и длиной 21,5 *м*. Ю. П.

78945. Низкокипящие сжиженные газы. **Эмс** (Tiefsiedende ferflüssigte Gase in der Industrie. E h m s H e r m a n n), Kältetechnick, 1956, **8**, № 2, 49—51 (нем.)

Кратко изложена техника хранения, транспортировки и газификации жидкого кислорода. Приведены характеристики стационарных и транспортных танков для жидкого O_2 (от 500 до 50 000 *л*), а также холодных, теплых газификаторов и насосов. В. Г.

78946. Исправление к статье „Анализ кинетических данных по превращению сртоводорода в пароводород." **Роджерс** (Correction. R o g e r s J. D.), Industr. and Engng Chem., 1953, **45**, № 11, 2576 (англ.)

К РЖХим, 1956, 23235.

78947. Новый источник получения сухого льда.— (Dry ice from a new source.—), Chem. Engng, 1956, **63**, № 5, 114—115 (англ.)

Организовано произ-во сухого льда из газов, богатых углекислотой, выделяющихся в процессе нейтр-ции фосфорной к-ты содой. Образующаяся CO_2 охлаждается до 38°; при этом конденсируется и отделяется основное кол-во влаги. Между ступенями компрессора CO_2 промывается р-ром перманганата для удаления запаха. После окончательного сжатия газ фильтруется от масла и сушится алюмогелем. В дальнейшем применяются обычные установки для получения твердой CO_2, которая прессуется в кубики размером 250 *мм*. Схема отличается простотой и экономичностью. А. Р.

78948. Определение удельных объемов углекислоты, пропана и метана. **Динглингер** (Ermittlung der spezifischen Volumen für Kohlensäuäe, Propan und Methan. D i n g l i n g e r G ü n t e r), Chemiker-Ztg., 1956, **80**, № 5, 135—138(нем.)

На диаграммах давление—т-ра для CO_2, C_3H_8 и CH_4 нанесены изохоры, позволяющие определять при заданном давлении и т-ре уд. объем указанных в-в. Области насыщ. пара на диаграмме давление—т-ра отвечает линия давления пара. Приведены примеры пользования диаграммами для определения требуемых объемов сосудов при заданных т-ре и давлении. Указаны максимально допустимые уд. объемы в стальных баллонах: 1,34 *л/кг* жидкой CO_2, 2,35 *л/кг* жидкого CH_4, хранение C_3H_8 при 200 *ати* и 15°. Э. Н.

78949 П. Устройство для очистки редких газов от примесей азота. **Мюллер** (Verfahren zum Reinigen von Edelgasen von Stickstoffspuren. M ü l l e r E r w i n) [Stabilovolt G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 937824, 19.01.56

Для тонкой очистки от примесей N_2 редкие газы смешиваются с избыточным кол-вом H_2 и пропускаются через аппарат, где в газе возбуждается электрич. разряд между электродами из щел. или щел.-зем. металлов. Связывание N_2 происходит быстро и нацело и образуются соединения в форме свободных радикалов, которые затем легко отделяются. А. Р.

См. также: 79005, 79018, 74801, 79915, 77590

ПОДГОТОВКА ВОДЫ. СТОЧНЫЕ ВОДЫ

78950. Колориметрический специфический метод определения следов хлора в хлорированной водопроводной воде. **Кульберг Л. М., Борзова Л. Д.**, Укр. хим. ж., 1956, **22**, № 1, 100—105

При воздействии Cl_2 на смесь $C_6H_5NH_2$ и C_6H_5OH в щел. среде образуется индофенолят Na, окрашенный в синий цвет. На основе этой р-ции разработаны два варианта определения Cl_2. 1. При $>1\gamma$/*мл* Cl_2 к 100 *мл* исследуемой воды при помешивании добавляют в указанной последовательности 1 *г* NaOH, 1,5 *мл* $C_6H_5NH_2$ и 3 *г* C_6H_5OH. При 1—25 γ/*мл* Cl_2 выполняется закон Бера. Абс. погрешность $\pm 0{,}5\ \gamma$. 2. При $<1\ \gamma$/*мл* Cl_2 к 200 *мл* исследуемой воды добавляют 30 *мл* $CHCl_3$ и 2 капли 5 н. HCl; после 5—6 встряхиваний органич. слой отделяют и экстрагируют 3 *мл* 1 н. NaOH в течение 1 мин. К щел. экстракту прибавляют 1 каплю $C_6H_5NH_2$ и 0,1 *г* C_6H_5OH и через 20 мин. фотометрируют при 610 *мμ* в 5-*мм* кювете. Абс. погрешность $\pm 0{,}02\ \gamma$. Закон Бера выполняется при 0,1—1γ/*мл* Cl_2. Fe^{3+}, Mn^{IV}, NO_2^- и хлорамины не мешают р-ции. Т. Л.

78951. Токсичность кадмия и шестивалентного хрома в питьевой воде. **Деккер, Хопперт, Байеррум** (Chronic toxicity of cadmium and hexavalent chromium in drinking water. D e c k e r C. F., H o p p e r t C. A., B y e r r u m R. U.), J. Amer. Water Works Assoc., 1956, **48**, № 1, 89—90 (англ.)

Приведены предварительные результаты опытов по хронич. воздействию (6 месяцев) на белых крыс и собак Cd^{2+} (0,1—10 *мг/л* питьевой воды) и CrO_4^{2-} (1—25 *мг/л*). Прирост веса животных и морфологич. состав периферич. крови при этом не изменились. В конц-ии 25 *мг/л* CrO_4^{2-} вызывал незначительное уменьшение кол-ва гемоглобина крови у крыс. Г. Д.

78952. Обеззараживающее действие четырехзамещенных оснований. **Клаймек, Бейли** (Sanitizing effect

ХИМ

of quats. Klimek John W., Bailey John Hays), Soap and Chem. Specialties, 1954, **30**, № 7, 129, 131, 133, 136, 155 (англ.)

Четырехзамещенное основание — хлористый бензалкониум (I) обладает резко выраженным бактерицидным действием (БД). Ряд авторов считает, однако, что БД I сильно снижается в присутствии солей жесткости, ионов Al и Fe и некоторых органич. примесей. Экспериментально было показано, что в синтетич. воде с конц-ией I 200 *мг/л* и жесткостью 450 *мг/л* по отношению к *Escherichia coli* при времени экспозиции 2 мин. БД I не снижается. При уменьшении времени экспозиции до 30 сек. убивалось до 99,92% организмов при некотором затормаживании бактерицидного процесса. Присутствие Fe и Al в конц-иях до 5 *мг/л* (при pH>7,8) в воде с той же жесткостью также не снижало БД I. Введение 1—2 *мг/мл* трилона Б или Na_3PO_4 в воду с конц-ией I 200 *мг/л* и с жесткостью 450 *мг/л* при 30 сек. экспозиции не ослабляло БД I. Показана большая эффективность БД I при обеззараживании питьевых вод по сравнению с получившими распространение комплексными соединениями иода. С. К.

78953. **Обработка воды совместным Н — ОН — ионированием. Кентар** (Traitement des eaux par échangeurs d'ions, selon le principe des échanges alternés. Quintard Nicole), Chim. analyt., 1956, **38**, № 3, 96 (франц.)

Указываются преимущества совместного Н-ОН-ионирования (высокая степень обессоливания, большое постоянство свойств обработанной воды). Ввиду чувствительности анионитов к Fe рекомендуется отделять его предварительно, пропуская воду через слой спец. сорбента «Магно». В. А.

78954. **О возможности применения ионитов в текстильной промышленности. Сапгир** (Les possibilités d'emplôi des échangeurs d'ions dans l'industrie textile. Sapgir S.), Monit. text., 1954, **16**, № 9, 91, 93, 95 (франц.)

Отмечена целесообразность применения ионитов для обессоливания воды и освобождения ее от солей Fe и Mn, очистки сточных вод, утилизации поташа из вод шерстомоек и т. д. Л. Б.

78955. **Задачи подготовки воды для питания паровых котлов на сахарных заводах. Грундман** (Speise- und Kesselwasserprobleme in Zuckerfabriken. Grundmann), 1956, Zucker, **9**, № 4, 75—82 (нем.)

Особенностью водоподготовки на сахарных з-дах является то обстоятельство, что во время кампании сахароварения конденсат имеется в большом кол-ве, в период же переработки сахара загрузка котлов снижается, но одновременно потери конденсата резко возрастают. Рекомендуется применять при подготовке добавочной воды горячее содоизвесткование с присадкой фосфатов в котлы, производить непрерывную продувку котлов и термич. деаэрацию или вести катионирование воды. Отмечено удобство и универсальность комбинированного катионирования с предварительным известкованием. Разобраны различные методы внутрикотловой обработки воды. Произведено сравнение стоимости различных методов обработки для разных вод. При общей жесткости >3 *мг/экв/л* наиболее дешевым оказывается катионирование с предварительным известкованием. Г. К.

78956. **Влияние периодичности подачи сточных вод на производительность биофильтров. Томлинсон, Холл** (Tests show how sewage dosing cycle affects filter performance. Tomlinson T. G., Hall H.), Municip. J., 1955, **63**, № 3236, 519, 521 (англ.)

В результате опытов, проводившихся на четырех круглых биофильтрах (Б) в течение пяти лет, выяснилось, что наилучшая работа Б достигается в условиях, когда период вращения распределителя составляет 12 мин. При этом Б или совершенно не зарастают или зарастают лишь в малой степени; не обнаружено также сезонных изменений толщины биологич. пленки. На двух контрольных Б, на которых скорость вращения распределителя зависела от расхода сточных вод (СВ), зарастания были в 2—3 раза большими. На опытных Б с постоянной скоростью вращения распределителя конц-ия NO_3^- в очищ. СВ была в 2—3 раза большей, чем на контрольных Б. А. С.

78957. **Влияние 2,4-динитрофенола на активный ил. Рич, Йейтс** (The effect of 2,4-dinitrophenol on activated sludge. Rich Linvil G., Yates Oscar W., Jr), Appl. Microbiol., 1955, **3**, № 2, 95—98 (англ.)

В лабор. условиях исследовалось влияние 2,4-динитрофенола (I) на активный ил в процессе очистки искусственно приготовленных бытовых сточных вод (СВ)(БПК 250 *мг/л*, ХПК 530 *мг/л*). I добавлялся в конц-ии 4 — 35 *мг/л*. Время аэрирования менялось от 1,5 до 6,5 час. При периоде аэрирования ⩽2 час. I стимулировал извлечение органич. примесей из СВ. Эффект повышался с увеличением конц-ии I. При 2,5 час. аэрирования I в конц-ии 4 *мг/л* не оказывал тормозящего влияния на очистку, в конц-ии же 5 *мг/л* тормозил активность ила даже после 6,5 час. аэрирования. Тормозящий и стимулирующий эффекты I являются обратимыми, особенно в пределах конц-ий, с которыми проводились опыты. С. К.

78958. **Проектирование сооружений для очистки сточных вод. Джонсон** (Sewage disposal works design. Johnson D.), J. Instn Municip. Engrs, 1953, **80**, № 7, 343—356 (англ.)

78959. **Сооружение и эксплуатация небольших установок с активным илом. Финч** (The setting to work and operation of a small activated sludge plant. Finch John), J. and Proc. Inst. Sewage Purific., 1954, № 4, 410—412 (англ.)

Описана установка для очистки бытовых сточных вод ($БПК_5$ 600 *м /л*, грубодисперсные примеси 400 *мг/л*) от 4400 жителей. Установка состоит из 2 параллельных песколовок, 2 дробилок, первичного радиального отстойника (диам. 12,2 *м*, глубина цилиндрич. части 1,83 *м*, снабжен механич. устройствами для удаления ила и плавающих в-в), аэротенка с поверхностным аэрированием (аэрационные конуса высокой интенсивности снабжены устройствами для изменения глубины их погружения) и вторичного отстойника (того же размера, что и первичный, но снабженный для удаления ила сифонным устройством). При эксплуатации установки было отмечено сильное пенообразование, обусловленное присутствием детергентов в конц-ии 40—50 *мг/л*. Попытки сбить пену различными типами разбрызгивателей не дали положительных результатов. Проблема была разрешена за счет увеличения конц-ии грубодисперсных примесей в аэротенке. Такое решение, однако, не может быть рекомендовано для всех случаев. А. Ф.

78960. **Способ Ланси — новый путь для обезвреживания ядовитых промывных вод на предприятиях гальванического покрытия металлов. Петерс** (Das Lancy — Verfahren, ein neuer Weg zur Verhütung giftiger Abwässer in Galvanik-Betrieben. Peters Werner), Metallwaren-Ind. und Galvanotechn., 1956, **47**, № 1, 12—19 (нем.)

Приведены соображения об экономичности обезвреживания сточных вод способом Ланси. (См. РЖХим, 1956, 16942). З. С.

78961. **Сточные воды сульфатцеллюлозного производства и их обезвреживание. Зелинский** (Scieki z produkcji celulozy siarczanowej i ich unieszkodliwianie. Zieliński Jerzy), Przegl. papiern., 1954, **10**, № 4, 103—108; № 5, 149—153 (польск.)

Указаны способы снижения кол-ва загрязнений сточных вод (СВ) и кол-ва СВ, спускаемых в водоем, путем рационализации водн. хозяйства: тщательная промывка целлюлозной массы в диффузорах для возможно полного удаления черного щелока, использование скипидарной фракции

варочных конденсатов, использование Na-мыл жирных и смольных к-т, устранение перебросов черного щелока, улавливание волокна из СВ и др. Возможны следующие методы очистки рассматриваемых СВ: выдерживание в прудах, коагуляция (посредством $Ca(OH)_2$, H_2SO_4, $NaHSO_4$), хлорирование, обработка дымовыми газами и биохим. очистка (на биофильтрах). Рекомендуется применять механич., физ.-хим. и биохим. методы ввиду более низких монтажных и эксплуатационных затрат, чем при хим. методах. Перед выбором метода следует предварительно провести лабор. и полупроизводственные испытания.
S. A. Sommer

78962 К. Промышленные сточные воды. Часть I. Шолин (Průmyslové odpadní vody. I. část. Solin Vaclav, Praha, SNTL, 1956, 123 s., il., 7 Kčs.) (чеш.)

См. также: Анализ: Ca^{2+} 78428; Al^{3+} 78434; PO_4^{3-} 78481, 78487; SO_4^{3-} 78492, 78493. Адсорбция пузырьков воздуха водой 77543. Иониты: коэффициент избирательности катионов 77783; равновесие 2-валентных ионов 77784; адсорбция солей неионогенными смолами 77787; ионитовые мембраны 77788, 77790; комплексонсодержащие иониты 78396; обзор 79573. Коррозия систем горячего водоснабжения 80229; конденсаторов 80238; паро- и конденсатопроводов 80286; паровых котлов 80233, 80255. Утилизация и удаление отходов целлюлозно-бумажной пром-сти 79750, 79753. Реагенты: известь от произ-ва CaC_2 78633; получение ClO_2 78658, 78659

ПЕРЕРАБОТКА ТВЕРДЫХ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ

78963. Опыт хранения углей в штабелях на ледяном основании. Исаченко Л. М., Изв. АН КазССР, Сер. хим., 1956, № 9, 127

Лучшим методом длительного хранения угля является хранение его в штабелях на ледяном основании. В обычных штабелях самонагревание угля происходит в нижней части штабеля, в то время как в штабелях на ледяном основании т-ра повышается в верхней половине штабеля, если штабель высокий, или вовсе не повышается, если штабель низкий. Хим. анализ угля, пролежавшего 35 месяцев, показал полную возможность его дальнейшего хранения.
М. Л.

78964. Комплексное производство углеродистых и азотистых продуктов из угля. Добровольский (Skojarzona produkcja węglo- i azotopochodnych. Dobrowolski Romuald), Chemik, 1956, 9, № 3, 66—70 (польск.)

В связи с составлением пятилетнего плана развития хим. пром-сти Польши рассмотрен вариант комплексной технологич. схемы переработки углей: полукоксование, газификация полукокса в водяной газ, синтез углеводородов по методу Фишера — Тропша, синтез аммиака, с утилизацией всех побочных продуктов. Показана технико-экономическая эффективность комплексного использования углей в народном х-ве Польши.
К. З.

78965. Национальные ресурсы топлив и потребность в них. Фоксуэлл (National fuel resources in the light of national fuel requirements. Foxwell G. E.), J. Inst. Fuel, 1955, 28, № 178, 551—560 (англ.)

78966. Коксо-газовый завод в Джерси (США).— (New carbonising plant at Jersey.—), Gas Times, 1954, 79, № 822, 522—524 (англ.)

78967. О винилировании подмосковного угля. Шостаковский М. Ф., Титов Н. Г., Смирнов Р. Н., Ж. прикл. химии, 1956, 29, № 3, 463—467

Для винилирования взят рядовой уголь шахты «Рвы» треста «Тулауголь», содержавший 3,31% CO-групп, которые предварительно были восстановлены в гидроксильные, в результате чего уголь, подвергавшийся винилированию, содержал 4,86% OH-групп и 0,47% CO-групп. Р-ция винилирования проводилась в автоклаве, заполненном ацетиленом под давл. 16 *атм* при 170—175°. Определение кол-ва присоединившихся винильных групп производилось посредством гидрогалоидирования с последующим гидролизом α-галоидэфиров. Показано, что угли, содержащие 20—30% кислорода, могут быть провинилированы по р-ции Фаворского-Шостаковского; в проведенных опытах к углю присоединилось 10,8% винильных групп. Винилированный уголь представлял собой темнокоричневый порошок с запахом виниловых эфиров. Продукты винилирования угля, вследствие их большей растворимости и летучести, являются более доступными для исследования природы угля, чем исходный уголь.
Г. М.

78968. Равновесная влажность бурых углей. Рамлер, Кнофе (Über den Gleichgewichtswassergehalt von Braunkohlen. Rammler Erich, Knopfe Erich), Freiberger Forschungsh., 1955, A, № 44, 60—79 (нем.)

Определена равновесная влажность 9 образцов мягких бурых углей ГДР и 12 образцов твердых бурых углей Чехословакии; определение велось по видоизмененной стандартной методике. Показано, что для бурых углей, в отличие от каменных, равновесная влажность не может служить критерием для классификации. С. Г.

78969. О характере капиллярнохимических и химических изменений молодых топлив (торфов) при нагреве под давлением в водной среде. Ланге (Zur Kenntnis der kapillarchemischen und chemischen Veränderungen junger Brennstoffe (Torfe) bei der Druckerhitzung im wäßrigen Medium. Lange G.), Chem. Technik, 1955, 7, № 5, 273—280 (нем.)

Исследовались три вида торфа: Polytrichum (I), Sphagnum (II) и Carex (III). 100 ч. сырого торфа взбалтывались в 100 ч. дистилл. воды и нагревались затем в автоклаве 15, 30 и 60 мин. от 150 до 300°. Торфяной гель претерпевал при этом значительные изменения и частично разрушался с выделением «свободной» влаги. О характере изменений геля после термич. обработки под давлением судили на основании кинетич. анализа снятием кривых сушки. Проба помещалась в эксикатор с P_2O_5 и по изменению веса во времени строились кривые сушки. На первом участке наблюдается прямая пропорциональность между уменьшением веса и увеличением т-ры (удаление «свободной» влаги). Затем наблюдается перегиб (переходная область к выделению колл. влаги) и затем кривая переходит в линию постоянного веса. Выделение колл. влаги для торфа I заканчивается при 240—260°, для II — 250—280°, для III — 290—300°. Для достижения максим. эффекта разложения геля достаточно 30 мин. Обработанный в автоклаве торф вследствие разрушения геля и растительной структуры хорошо брикетируется. Брикеты имеют блестящую поверхность. Уменьшается гидрофобность полученного торфа и брикетов. При т-ре >160° пентозаны болотных торфов циклизируются в фурфурол, одновременно протекает декарбоксилирование и дегидратация. При т-ре >300° и выдержке 60 мин. наблюдается увеличение содержания углерода на 15—20% за счет потери кислорода.
Г. С.

78970. Определение оптимальных показателей процесса обогащения. Баюла А. Г., Сообщ. Дальневосточ. филиала им. Комарова АН СССР, 1954, № 6, 16—24

Рассмотрены недостатки кривых обогатимости Анри и показано, что по ним невозможно найти оптич. значения показателей обогащения, соответствующих данным условиям процесса. Для определения оптим. показателей обогащения рекомендовано рассчитывать показатели $E_{техн.}$, соответствующие различным значениям показателей β

ХИМ

и ε, пользуясь предложенной автором ф-лой:

$$E_{техн.} = (\beta_{практ.} / \beta_{мин.}) \cdot \varepsilon\%,$$ где

$\beta_{практ.}$ — содержание угля (металла) в концентрате, получаемом при определенном состоянии процесса обогащения, $\beta_{мин.}$ — содержание угля (металла) в минерале, ε — величина достигаемого извлечения угля (металла) в данный концентрат. Применение показателей $E_{техн.}$ показывает явно выраженный оптимум, с помощью которого легко могут быть найдены все остальные оптим. показатели обогащения. Г. С.

78971. **Значение флотации для расширения сырьевой базы коксохимической промышленности.** **Ельяшевич М. Г.,** В сб.: Флотация углей, М., Углетехиздат 1954, 47—56, Дискусс., стр. 232

Исследовались донецкие и кузнецкие угли. При флотации (Ф) кузнецких углей с сульфированным керосином 0,4 *кг/т* в водн. среде при применении регуляторов NaCl и Na_2SO_4 получено, что скорость Ф увеличивается в 2—3 раза (для получения хвостов с зольностью 45% с 6 до 2 мин.). Выход флотационного концентрата (ФК) увеличивается до 85—90%. Ф является методом петрографич. обогащения. В течение 1 мин. извлекается 50% угольной мелочи блестящих компонентов с зольностью 4,5%. Ф можно получить для коксования 10—12% концентрата от добычи пласта Мощного (Кузбасс). При анализе донецких углей установлено, что введением при Ф минер. солей или содовой воды можно изменять свойства ФК. При использовании регулятора 0,5% NaCl содержание серы в ФК снижается на 0,58%. Значительная часть S переходит в фюзеновый продукт и породу (содержание 5,6—4,1%; содерж. в исх. продукте 2,5%). Г. С.

78972. **Получение энергетического газа из углей месторождения Ангрен в генераторах фонтанного типа.** **Дружинин И. Г., Таскаев Н. Д.,** Изв. АН Кирг. ССР, 1955, № 1, 37—46

78973. **Опыты сухой перегонки газово-пламенных углей в печах газовых заводов.** **Киевский, Начинский, Рудзинская, Тромщинский** (Badania nad odgazowaniem węgli gazowo-płomiennych w piecach gazowniczych. Kijewski W., Naczynski J., Rudzinska J., Tromszczynski J.), Koks, smoła, gaz, 1956, **1**, № 1, Biul. Inst. chem. przerobki węgla, 3—4 (польск.)

Сообщается о результатах четырех серий опытов сухой перегонки газово-пламенных и пламенных углей Польши в ретортах и камерах газовых з-дов с целью расширения сортамента применяемых на этих з-дах углей. Установлена определенная возможность использования этих углей для произ-ва газа при условии решения проблемы утилизации получающегося кокса ухудшенного качества. К. З.

78974. **Сухая перегонка шотландских углей.** **Поулсон** (Distillation of scottish coals. Poulson C. A.), Gas J., 1954, **279**, № 4765, 792, 794, 797 (англ.)

Рассматриваются вопросы наиболее экономичной переработки шотландских углей на газовых з-дах. Получение бытового газа проводится в вертикальных ретортах с применением пара и без него. Для определения теплотворности газа в зависимости от производительности реторт составлена номограмма для различных шотландских углей, характеризующихся лишь различной теплотворностью. Кокс газовых з-дов используется как бездымное топливо. Рассматриваются свойства получаемого кокса (влажность, размер кусков и др.). Н. К.

78975. **Исследование влияния предварительного окисления некоторых австралийских углей на выходы продуктов их полукоксования.** **Маршалл, Дрейкотт** (Preliminary study of the effects of atmospheric oxidation on the yields of primary carbonization products of certain Australian coals. Marshall C. E., Draycott A.), Fuel, 1954, **33**, № 1, 26—41 (англ.)

Исследовалось в лабор. условиях влияние медленного окисления образцов австралийских углей (содержание летучих в-в 22,3—38,2%) на качество и выходы продуктов их полукоксования. Окисление велось током кислорода до 250 час. при ~20°; в процессе окисления образцы подвергались полукоксованию в реторте при 600°. Показано, что: 1) прочность полукокса с увеличением длительности окисления снижается, достигает миним. значения после 25 час. окисления, а затем после 200 час. окисления возрастает; 2) выход полукокса вначале окисления увеличивается, достигает после 75—100 час. максим. значения (увеличение на 1,7—2,2%) и затем снижается; 3) выход смолы уменьшается в первые 75—125 час. окисления на ~40%, а затем остается постоянным; 4) выход подсмольной воды и аммиака после 250 час. окисления увеличивается соответственно на 25—55% и 2—12,4%; 5) выход газа увеличивается на 4—6%. Отмеченные изменения выходов продуктов полукоксования объяснены развитием поверхностных процессов окисления угля по схеме: физ. сорбция O_2, образование газообразных продуктов, образование комплексов уголь — кислород. В. К.

78976. **Бурые угли как сырье для коксования.** **Пахалок И. Ф., Познанская В. С.,** Уголь, 1955, № 3, 32—35

Технологический процесс получения буроугольного кокса (БК) включает: а) получение угольных брикетов без связующих из угля 0,5—1 *мм* при 1000—2000 *ат*, б) осторожную предварительную подсушку до 8% W, в) медленный процесс коксования при 350—500°, г) быстрый подъем т-ры до 900—1000°, д) создание в процессе коксования миним. механич. напряжений, е) сухое тушение брикетов. БК представляет собой скелетообразное в-во, пронизанное весьма большим кол-вом микропор и не имеющее ячеистой структуры, характерной для каменноугольного кокса, БК обладает более низкой пористостью и повышенной реакционной способностью. Приведены данные по БК из углей Ангренского месторождения. $W^p = 27,2\%$, $A^c = 15,91$, $V^c = 31,4\%$. Показатели углебрикета: изгиб 16,1 *кг/см²*, сжатие 189 *кг/см²*, истирание 97,3%. Выход коксобрикетов >40 и <10 *мм* до испытания 100% — 0, после 150 оборотов барабана 55,0—15, после 300 оборотов барабана 42,0 и 24,0. Исследованы коксобрикеты из бурых углей Башкирии. Г. С.

78977. **Новые пути получения бездымного топлива.** **Джонс** (New paths in smokeless fuel production. Jones W. Idris), Chem. and Process Engng, 1955, **36**, № 4, 147—151 (англ.)

Приведены описание и результаты опытов получения бездымного бытового топлива (кокса) из низкосортных слабоспекающихся углей на установке производительностью по углю 1 *т/час* в Англии по новому способу, включающему: 1) окислительное полукоксование измельченного угля в псевдоожиженном слое с высоким выходом смолы; 2) брикетирование полукокса с добавкой в качестве связующего плавкого угля при повышенной т-ре (~500°), что снижает расход тепла при последующем коксовании брикетов; 3) коксование брикетов с помощью горячего песка в качестве теплоносителя, что сокращает время коксования до 30—45 мин. Даны схемы процесса и установки. В. К.

78978. **Влияние рециркуляции на качество обогрева коксовых печей ПК-2К.** **Кулаков Н. К., Кустов Б. И.,** Сталь, 1954, № 11, 967—974

В результате исследования промышленных батарей печей ПК-2К с рециркуляцией (ПСР) и без рециркуляции (ПБР) установлено, что кол-во продуктов горения (ПГ), рециркулирующих через канал в разделительной стенке вертикалов, составляет ~33%. Описана методика определения кратности рециркуляции, основанная на том, что по кварцевой трубке длиной в 4 *м* в один из вертикалов впускали CO_2 из баллона, из верхней части этого верти-

кала и соседних кварцевыми трубками длиной 2,5 *м* отбирали пробы ПГ до и после ввода CO_2. По приращению содержания CO_2 в ПГ рассчитывали кол-во рециркулирующих ПГ. Отмечено, что равномерность обогрева камер по высоте заметно лучше в ПСР; при равном периоде коксования в контрольных вертикалах можно поддерживать т-ры на 30—40° ниже, чем в ПБР. Качество кокса в ПСР выше. Г. С.

78979. **Смолы из индийских каменных углей. Часть II.** **Басу, Бхатнагар, Рой** (Indian coal-tars: Part II. Basu A. N., Bhatnagar J. N., Roy A. K.), J. Scient. and Industr. Res., 1954, **13**, Sec. A, № 5, 217—220 (англ.)

Ранее была показана зависимость выхода и состава смолы (С) от природы угля, условий коксования и каталитич. эффекта минер. примесей смолы (РЖХим, 1955, 14934). Обсуждаются лабор. эксперименты, связанные с влиянием этих факторов. Роль природы угля выяснялась при коксовании (900°) его фракций различного уд. веса (1,35—1,60). Для двух углей (коксующегося I и некоксующегося II) определялся выход С из различных фракций. Для I выход С почти неизменен. Для II, несмотря на примерно одинаковый выход летучих в различных фракциях (39,7—44,9%), выход смолы растет с увеличением уд. веса (2,73% при $<1,35$, 4,66% при $<1,55$); это объясняется высоким содержанием кислорода и витрена во фракциях малого уд. веса. При понижении т-ры коксования выход С увеличивается равно, как и при добавлении (между 400—900°) перегретого пара. При 1000° уголь без добавок дает 5,6—6,2% смолы, содержащей 13,18—14,23% кислых соединений. С паром (0,37—0,41 *г/г*) получают соответственно 5,2—5,8% и 13,80—15,56%, со сланцем и паром 5,8—6,0% и 14,34—15,17%. Каталитич. эффект минер. в-в на выход С исследован при разложении фенолов в токе азота над сланцем, огнеупором, кварцем, коксом и Si-Al-катализатором ($SiO_2 : Al_2O_3 = 2 : 1$). При времени контакта $\sim$3 мин. конверсия фенола в разных условиях составила 15—99%. Н. К.

78980. **Идентификация некоторых углеводородов в каменноугольной смоле полукоксования. I. Исследование фракций нейтрального масла.** **Егер, Катвинкель** (Identifizierung einiger Kohlenwasserstoffe im Steinkohlenschwelteer. I. Problemstellung — Untersuchung der Neutralölfraktionen. Jäger Alfred, Kattwinkel Günter), Erdöl und Kohle, 1955, **8**, № 9, 629—636 (нем.)

Исследован состав нейтр. фракций каменноугольной смолы полукоксования с т. кип. 20—56° (фр. А), 56—100° (фр. Б), 100—136° (фр. В) и 200—240° (фр. Г), разогнанных на перегонной колонке на узкие фракции. Для каждой серии фракций строились кривые на основании разгонки, определялись и. ч., $n^t D$ и плотности. Затем фракции подвергались детальному исследованию, с применением дополнительных фракционировок, путем анализа по спектрам комбинационного рассеяния (некоторые также спектроскопией в УФ и ИК-областях), хроматографич. разделения на SiO_2, гидрирования с последующей разгонкой, в некоторых случаях обработки H_2SO_4, пикриновой к-той и мочевиной. Были найдены нижеперечисленные углеводороды: во фр. А пентен-1 и циклопентен (в основном), 2-метилбутен-1 (предположительно), 2-метилбутен-2, циклопентадиен и пентадиен-1,3; 2-метилбутан, *н*-пентан, циклопентан (I) и как примесь 2-метилпентан (II). Кроме того, путем извлечения водой были найдены ацетон и бутанон-2. Во фр. Б были найдены как основные компоненты метилциклопентадиен, гексен-1, гептен-1, C_6H_6 и как второстепенные 2-метилпентен-2, 3-метилпентен-3, метилциклопентен, II, I как примесь, *н*-гексан, метилциклопентан, циклогексан, 2-метилгексан, *н*-гептан и метилциклогексан (III). Во фр. В найдены толуол, *м*- и *п*-ксилолы, октен-1, в качестве примеси 2-метилгептен-2, изоолефины ближе не определенные, III (с примесью *н*-гептана), 2-метилгептан, 3-метилгептан и *н*-октан. Во фр. Г найдено 40% нафталина, выпадающего в кристаллич. виде, *н*-додекан, *н*-тридекан, α- и β-метилнафталины, додецен-1, тридецен-1 и метилированные гомологи C_6H_6. Е. П.

78981. **Обезвоживание смолы в отделителе, работающем под давлением.** **Плоппа** (Teerentwässerung durch Druckscheider. Ploppa Martin), Gas- und Wasserfach, 1956, **97**, № 1, 37—39 (нем.)

Приводится схема и описание установки по обезвоживанию смолы, использующей отделитель, работающий под давлением. Б. Э.

78982. **Влияние уплотнения угольной шихты на механические параметры кокса.** **Калиновский, Гросман, Ковальский** (Wpływ zagęszczania wsadu węglowego na parametry wytrzymałościowe koksu. Kalinowski B., Grossman A., Kowalski B.), Hutnik (Stalinogród), 1955, **22**, № 7—8, 247—252 (польск.)

78983. **Влияние толщины брикета на прочность буроугольного кокса.** **Раммлер, Герлах, Билькенрот** (Über den Einfluß der Brikettdicke (Steinstärke) auf die Festigkeit von Braunkohlenkoks. Rammler Erich, Gerlach Gottfried, Bilkenroth Georg), Freiberger Forschungsh., 1955, **A**, № 35, 93—105 (нем.)

Экспериментально показано, что с увеличением толщины буроугольного брикета его прочность на сжатие (П) уменьшается. Еще более резко падает П полученного из брикетов кокса и полукокса, что объясняется ослаблением структуры материала при коксовании за счет образования более глубоких пор для выхода летучих. Первая серия опытов проведена с брикетококсом из Нидерлаузитца с кусками диам. 50 *мм*, толщиной 16, 24, 33, 40 *мм*, полученным из фракции 0—1 *мм*, W = 10,3—11,5%, при давл. 1400 *кг/см²*, *t* 60°. Брикеты коксовались в электропечи при *t* 1100°. Время коксования 11,5 часа и выдержка при *t* 1100°— 1 час. Для брикетов указанных выше размеров, П была соответственно 277,7; 238,6; 211,4; 219,5 *кг/см²*, а для полученного кокса П равнялась 357,3; 262,0; 167,0; 156,6 *кг/см²*. Даются также значения П брикетов и кокса для приведенной толщины h_0, приводятся ф-лы пересчета. Вторая серия опытов была проделана с брикетами и коксом, полученными из бурых углей с примесью песка. Для указанных выше размеров получено П — брикетов: 312,8; 246,0; 217,5; 212,2, для кокса 100,0; 73,8; 53,6; 50,0 *кг/см²*. Установлено, что буроугольный брикет 32 *мм* и коксовый брикет 40 *мм* толщиной имеют одинаковую П. Г. С.

78984. **Оценка способов определения механических свойств и реакционной способности кокса.** **Гросман** (Ocena i interpretacja sposobów oznaczania odporności mechanicznej koksu i jego reakcyjności. Grossman Andrzej), Hutnik (Stalinogród), 1955, **22**, № 7—8, 240—246 (польск.)

78985. **О скорости выделения летучих веществ при полукоксовании мелкозернистых сланцев с газовым теплоносителем.** **Казаков Е. И., Малашенко Л. П.**, Тр. Ин-та горючих ископаемых АН СССР, 1955, **6**, 198—206

Изучалась по разработанной методике динамика процесса полукоксования сланцев в потоке газа-теплоносителя (азота). Найдены зависимости скорости разложения сланца от размеров частиц (в пределах 0,25—13 *мм*), времени полукоксования (в пределах 30—180 сек.), т-ры теплоносителя (в пределах 450—600°), скорости теплоносителя (в пределах 0,5—1,25 *м/сек*). Показано, что процесс разложения органич. эстонских и кашпирских сланцев с размерами зерен до 13 *мм* при т-ре теплоносителя 450—600° и интервале его скорости 0,75—1,25 *м/сек* заканчивается в течение 2—4 мин.; увеличение относительной скорости теплоносителя ускоряет процесс. В. К.

ХИМ

78986. О скорости выделения летучих веществ при полукоксовании мелкозернистого сланца в криволинейном потоке. Казаков Е. И., Малашенко Л. П., Тр. Ин-та горючих ископаемых АН СССР, 1955, **6,** 207—211

Приводятся результаты изучения скорости полукоксования эстонского сланца в лабор. реакторе циклонного типа. Показано, что полное выделение летучих в-в из сланца с размерами зерен 0,5—7 *мм*, при входной скорости газа-теплоносителя 120 *м/сек*, т-ре 550° (расход газа-теплоносителя 2,6—3,2 *нм³/кг*) достигалось за 60 сек., т. е. вдвое скорее, чем при полукоксовании в неподвижном слое с газовым теплоносителем. В. К.

78987. Оценка твердого топлива как сырья для газификации. Михеев А. П., Пухликова Р. В., Ярослав Т. Е., Газовая пром-сть, 1956, № 2, 11—15

Приводится характеристика лабор. способов определения термич. стойкости, шлакообразующей способности и активности топлив по отношению к кислороду воздуха. Дается оценка отдельных видов топлив с помощью приведенных способов и классификация топлив на группы для определения способа их газификации. Б. Э.

78988. Проблема газификации отечественных лигнитов для химической промышленности, в частности, для синтеза аммиака. Ненадович (Problem gasifikacije na ih lignita i njihova primena u hemiskoj industriji, prvenstveno za sintezu amonijaka. Nenadović Milija), Tehnika, 1956, **11,** № 6, 885—887 (сербо-хорв.; рез. франц.)

Отмечая, что запасы отечественных лигнитов составляют >50% общих угольных запасов, автор рассматривает вопрос об их газификации. Показана необходимость эксперим. работ по газификации лигнитов в водяной газ для синтеза аммиака и получения показателей, позволяющих определить экономич. эффективность развития этого направления использования лигнитов. К. З.

78989. Газификация угля месторождения «Чукурово». Ценков (Газификация на въглищата от ДМП «Чукурово». Ценков Цв.), Техника (Бълг.), 1956, **5,** № 2, 7—11 (болг.)

Сообщаются результаты двух промышленных опытов газификации многозольного угля месторождения «Чукурово» в полумеханизированном газогенераторе диам. 3 *м*. Показана возможность успешной газификации фракции 20—40 или 20—50 *мм* этого угля с получением газа, имеющего теплотворность 1300 *ккал/нм³*, выход газа 1,3 *нм³/кг* рабочего топлива, при производительности газогенератора 250 *кг/м³* в 1 час. К. З.

78990. Исследования смол для дорожного строительства. Франк (Die neuere Entwicklung der Straßenteerforschung. Franck Heinz-Gerhard), Bitum, Teere, Asph., Peche und verw. Stoffe, 1953, **4,** № 10, 273—281 (нем.)

Приведены ф-лы для определения: процентного содержания в смолах среднего, тяжелого, антраценового масла и пека, зависимости между составом и скоростью затвердевания дорожных смол. Описаны свойства дорожных мягких пеков, смол с добавками битумов, а также влияние состава и вязкости на прочность сцепления смол с каменным материалом. И. Н.

78991. Выбор связующего для производства электродов и электроугольных изделий. Крылов В. Н., Ж. прикл. химии, 1955, **28,** № 10, 1063—1070

Приводятся результаты эксперим. исследования влияния соотношения летучих в-в (Л), коксового остатка (К) и свободного углерода (У) в связующем (каменноугольный пек) на его качество в зависимости от объема пустот (ОП) исходной сухой смеси, а также исследования по выбору метода воздействия на связующее, позволяющего изменять соотношение Л, К и У в нем. Установлено, что выбор пека необходимо производить по соотношению Л : К : У, причем это соотношение различно для связывания пеком обычных сухих угольных смесей с различным ОП. При повышении ОП должен применяться пек с повышенным выходом свободного У. Сплавлением пека с серой можно произвольно изменять соотношение Л : К : У в пеке в сравнительно широких пределах, при этом наибольший выход У и самая низкая т-ра размягчения пека соответствует 20% серы. Выплавление пека с йодом позволяет изменять соотношение Л : К : У иным образом нежели его сплавление с S. Мнение о том, что хорошими связывающими свойствами обладают пеки с высокой т-рой размягчения, не подтверждается для сухих угольных смесей с малым и средним объемами пустот. Б. Э.

78992. Определение общей серы в угле по методу Роте. Самек, Скледар (Opredelba celokupnega zvepla v premogu po rothejevi metodi. Samec M., Skledar S.), Razpr. Slov. akad. znan. in umetn. Razr. mat., fiz. in tehn. vede, 1953, **5,** № 3, 45—51 (словен.; рез. англ.)

Исследована возможность определения содержания общей S в высокосернистом отечественном угле по методу Роте, применяемому при определениях S в минер. маслах и заключающемуся в обработке испытуемого в-ва конц. азотной к-той, в присутствии окиси магния, при нагревании; метод был соответственно модифицирован. Показано, что он пригоден для таких анализов и дает равнозначные с другими методами (Эшка, Денштедт) результаты, но вследствие значительных продолжительности анализа и расхода реактивов может быть рекомендован только в случаях неприемлемости других методов, как напр., при высокой сернистости углей. К. З.

78993. Германий в угольной золе. Ийер, Сундарам (Germanium in coal ash. Iyer V. G., Sundaram N.), Indian Mining J., 1955, **3,** № 9, 182—183 (англ.)

Качественный метод определения Ge в угольной золе основан на том, что подкисленный р-р германата реагирует с молибдатом NH_4 с образованием водонерастворимой германо-молибденовой к-ты $H_3Ge(Mo_2O_7)_2$. При взаимодействии последней с бензидином в присутствии буфера—ацетата Na — образуется продукт окисления бензидина, окрашенный в синий цвет. В тщательно контролируемых условиях эта р-ция является чувствительной специфич. р-цией на Ge. Колич. метод определения Ge состоит в том, что извлеченный из угольной золы тетрахлорид Ge осаждается H_2S, и образовавшийся сульфид Ge после фильтрования и отмывания обрабатывается последовательно NH_4OH и избытком 30%-ного р-ра H_2O_2 при кипячении — для превращения в германат NH_4. После удаления избытка H_2O_2, к р-ру добавляют равные объемы сульфатов Mg и NH_4, затем смесь при перемешивании нагревают до кипения и оставляют на 12 час. Выпавший осадок ортогерманата Mg фильтруют, отмывают и прокаливают в электрич. муфельной печи при 900—950° для превращения в GeO_2. С помощью разработанного колич. метода было обнаружено в образце угольной пыли 0,04% Ge, в пыли доменного газа 0,0018% Ge и в шлаке из доменной печи, выплавляющей ферромарганец, 0,0029%. М. Л.

78994 К. Проблемы химической переработки угля. Материалы научно-технического съезда, Гливице 23—25.IX. 1953 г. (Zagadnienia chemicznej przeróbki węgla. Materialy ze zjazdu naukowotechnicznego, Gliwice 23—25 IX.1953 r. Warszawa, PWN, 1955, 355 s., 35 zł) (польск.)

78995 К. Исследование углей. Ковалевский (Badanie węgli. Kowalewski Wiktor. Warszawa, Wydawn. Komunik., 1955, 104 s., il., 12 zł) (польск.)

78996 Д. Технико-экономическая эффективность обогащения шлама и пыли коксующихся углей Донбасса. Левин С. А. Автореф. дисс. канд. экон. н., Харьковск. инж.-экон. ин-т, Харьков, 1956

78997 Д. Поведение этилена, пропана и бутана при нагревании применительно к образованию олефинов и бензола в процессе коксования. Шмидт (Das thermische Verhalten von Äthen, Propan und Butan hinsichtlich der Olefin- und Benzolbildung beim Kokereiprozeß. Schmidt K.-H. Diss. Technische Hochschule. Braunschweig, 1954), Z. Vereines dtsch. Ingr., 1954, **96**, № 32, 1116 (нем.)

78998 Д. Выделение водорастворимых соединений из продуктов газификации низинного торфа. Маль С. С. Автореф. дисс. канд. техн. н. АН БССР, Минск, 1956

78999 Д. Изолирование и идентификация основных компонентов масла, получаемого при гидрогенизации углей. Фрейтаг (Isolierung und Identifizierung von basischen Bestandteilen aus dem Kohlehydrierungsoel. Freytag Johannes. Diss. Math.-naturwiss. F. Halle, 1953), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, **B**, № 1, 66 (нем.)

79000 П. Обессеривание и обогащение углей. Сиддикуи, Ахмед (Desulphurisation and upranking of coals. Siddiqui S., Ahmed M. N.), Австрал. пат. 166471, 19.01.56

Предложен способ обессеривания и обогащения углей, с одновременным извлечением из них смол и восков, заключающийся в обработке угля перегретым водяным паром в присутствии щел. катализатора при т-ре ниже т-ры карбонизации угля. В. К.

79001 П. Обработка углей для коксования. Круппа, Ринкхофф (Processed coking coals. Kruppa W. J., Rinckhoff J. B.), Австрал. пат. 166525, 26.01.56

Предложен способ обработки плохо коксующихся углей в угли, пригодные для коксования, заключающийся в быстром окислении их в пылевидном состоянии при 260—430° и быстром их охлаждении. В. К.

79002 П. Способ и аппаратура для получения горючих газов из мелкозернистых топлив. Лон (Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Brenngasgemischen aus feinkörnigen Brennstoffen. Loon Willem von) [Der Niederländische Staat, vertreten durch De Directie van de Staatsmijnen in Limburg]. Пат. ФРГ 908516, 5.04.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 17, 4000—4001 (нем.)]

Способ газификации мелкозернистого топлива в двух реакционных объемах: большом (БО) и малом (МО) (из которых БО в несколько раз больше МО), соединенных между собой так, что газообразные и твердые продукты из МО вводятся в БО и отличающийся тем, что в МО происходит газификация окисляющим газифицирующим агентом при т-ре выше т-ры плавления шлака; в БО твердые частицы, после примешивания исходного топлива, газифицируются таким же образом в вихревом слое при более низкой т-ре, чем в МО; полученный газ выводится из БО. В. К.

79003 П. Получение водяного газа. Горин (Manufacture of water gas. Gorin Everett) [Pittsburgh Consolidation Coal. Co]. Пат. США 2705672, 5.04.55

Предложен метод получения водяного газа, по которому пар и твердое топливо вводятся в реакционную зону (РЗ), где в псевдоожиженном состоянии поддерживается взвесь окиси кальция: т-ра в РЗ 815—950° и давл. от 15 до 50 *ат*, причем величина этого давления в зависимости от т-ры устанавливается из выражения: $p = 3{,}40 - 1{,}89 \times 10^{-2}\ (t - 1430) + 4{,}48 \times 10^{-4}\ (t - 1430)^2$, где p — давление в *ат*, t — т-ра в °*F*. Парц. давление пара в РЗ поддерживается < 13 *ат*. Окись кальция находится в РЗ в условиях и кол-ве, обеспечивающих полное поглощение образовавшегося CO_2. Дана схема установки. Н. К.

79004 П. Получение аммиака и его соединений из горючих газов. Шефер (Verfahren zur mittelbaren Gewinnung von Ammoniak und Ammoniakverbindungen aus Brennstoffgasen. Schafer Josef) [F. J. Collin A.-G. zur Verwertung von Brennstoffen und Metallen]. Пат. ФРГ 922908, 27.01.55

При способе улавливания NH_3 и его соединений из горючих газов, по которому газы охлаждаются непосредственным орошением в барильете, а затем в трубчатых газовых холодильниках, причем конденсат от первичного охлаждения циркулирует между барильетом и первым смолоотделителем, предложено конденсат из трубчатых холодильников, после пропуска через второй смолоотделитель, для полного испарения летучих соединений NH_3 вводить в барильет, а затем, после пропуска через первый смолоотделитель, выводить из цикла, охлаждать и направлять в последний по ходу газа NH_3-скруббер; этот конденсат, практически не содержащий летучих соединений NH_3, обеспечивает улавливание из газа следов NH_3. Дана схема процесса. Н. К.

79005 П. Способ извлечения двуокиси углерода. Эдуардс, Эмори (Carbon dioxide recovery process. Edwards John F., Emory James H.). Пат. США 2726930, 13.12.55

Предложен процесс извлечения CO_2 из газовых смесей, содержащих CO_2 и окислы азота. Газ контактируют со щел. р-ром, содержащим карбонат щел. металла, напр. Na_2CO_3. Из отработанного р-ра CO_2 удаляют нагреванием, затем р-р подвергают очистке электролизом, чтобы разложить на катоде нитратные и нитритные соли, после чего р-р возвращают в процесс. Пример. Газ из печи промывают водой в скруббере для удаления пыли и растворимых примесей, после чего прокачивают через абсорбер с колпачковыми тарелками, орошаемый в противотоке 8%-ным р-ром Na_2CO_3; р-р поступает в абсорбер при т-ре ~60°. Р-р затем поступает на верх тарельчатого десорбера, внизу которого имеется змеевик, нагреваемый паром высокого давления; CO_2 удаляется сверху десорбера. После отпарки CO_2 р-р поступает в первый из 42 последовательно включенных электролизеров (Э); Э размещены с уклоном для обеспечения перетока жидкости и выполнены из 12%-ной хромистой нержавеющей стали. Диаметр электродов ~1 *см*; плотность тока 0,08 *а/см*^{2} поверхности электрода при напряжении 125 *в*. Скорость движения жидкости в Э 5 *см/сек*; рабочая т-ра 75—85°. Из Э выделяется смесь O_2, H_2, CO_2 и NH_3. Очищ. р-р отводится в емкость, из которой возвращается на очистку. Дана схема процесса. Н. К.

79006 П. Метод очистки газов, в частности газов сухой перегонки, из коксовых или газовых печей. (Verfahren zur Reinigung von Gasen, insbesondere von Destillationsgasen aus Koks- oder Gasöfen) [Schäfer Josef]. Пат. ФРГ 928786, 10.06.55

По предложенному методу на орошение барильета (Б) подается вода, циркулирующая через водяной холодильник, газовый оросительный холодильник (ГХ), NH_3-скруббер и H_2S-скруббер (С). Патентуются также варианты этой схемы: 1) выходящая из Б горячая вода, пройдя смолоотделитель, перед ее охлаждением в открытом оросительном холодильнике (Х) пропускается через закрытый теплообменник для подогрева промывной воды, направляемой из С на отпарку H_2S; 2) вода из Х направляется в ГХ для непосредственного охлаждения горячего газа. 3) газ и оросительная вода вводятся в С путем инжекции; 4) промывная вода после С выводится из цикла и направляется на NH_3-дистилляционную установку; 5) ввод охлаждающей воды в Б осуществляется инжекцией для отсоса газов из камер печей; 6) выходящая из С промывная вода полностью или частично нейтрализуется и освобождается от H_2S, после чего снова вводится в цикл для орошения Б; 7) обескисленная и отогнанная от H_2S, без добавки извести, промывная вода из С концентрируется с целью выделения связанного NH_3 в виде NH_4Cl. Н. К.

См. также: Номенклат. углехимич. соед. 78020—78022.

Исслед. тверд. горюч. ископ. 77547. Сероочистка газов 78620, 78637. Применен. генераторн. газа. 78800. Анализ газов 78948

ПЕРЕРАБОТКА ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ И НЕФТИ. МОТОРНОЕ ТОПЛИВО. СМАЗКИ

79007. **Итоги Всесоюзного совещания по изучению состава нефтей и нефтепродуктов. Панов В. В.,** Химия и технол. топлива, 1956, № 2, 68—72

Краткая характеристка докладов, представленных на совещании в январе 1956 г., и перечень намеченных основных мероприятий. Б. Э.

79008. **IV Международный нефтяной конгресс в Риме. Топчиев А. В.,** Вестн. АН СССР, 1955, № 11, 72—79

Краткое сообщение о конгрессе, происходившем с 6 по 15 июня 1955 г. На конгрессе были заслушаны обзорные доклады по важнейшим проблемам нефтяной пром-сти. Основная работа конгресса происходила в 9 секциях: геология и геофизика; бурение и добыча; переработка нефти; выработка химикатов из нефти, свойства и применение; состав нефти, анализ и испытание, измерение и контроль; использование нефтяных продуктов; конструирование оборудования, материалы, коррозия; транспорт, хранение и распределение; экономика, статистика и подготовка кадров. На секциях было заслушано 233 доклада. Одновременно с конгрессом была открыта Международная нефтяная выставка в Неаполе. Г. М.

79009. **Об организации исследований по нефти. Миронов С. И.,** Вест. АН СССР, 1955, № 9, 10—13

79010. **Тридцать лет исследовательской работы в области нефти. Стратфорд** (Thirty years in petroleum research. Stratford R. K.), Chem. in Canada, 1954, 6, № 9, 23—27 (англ.)

79011. **Пути использования атомной энергии в химической технологии нефти. Колбановский Ю. А., Лавровский К. П.,** Химия и технология топлива, 1956, № 1, 7—17

Обзор по применению меченых атомов при анализе состава нефтепродуктов и использованию энергии излучения в хим. превращениях углеводородов нефти. Библ. 31 назв. Б. Э.

79012. **Ближайшие задачи в области изучения состава нефтей и нефтепродуктов. Федоров В. С.,** Химия и технол. топлива, 1956, № 2, 1—8

Рассматриваются вопросы улучшения качества автотракторных топлив и масел, повышения антидетонационных свойств бензинов, снижения содержания S и парафина в дизельном топливе, улучшения вязкостных и эксплуатационных свойств автолов и дизельных масел, а также произ-ва хим. продуктов на базе нефтяного сырья. Б. Э.

79013. **Применение легких углеводородов для лучшего извлечения нефти. Хок** (Use of light hydrocarbons for better oil recovery in North Louisiana. Hock Ralph L.), Oil and Gas Compact Bull., 1955, 14, № 1, 55—62 (англ.)

Приведены опытные и расчетные данные по изменению физ.-хим. свойств нефти при закачке легких углеводородов в пласт с целью увеличения ее выработки на месторождениях Северной Луизианы (США). Н. К.

79014. **Снижение температуры застывания и вязкости нефти термической обработкой. Поль** (Obniżanie temperatury krzepnięcia i lepkości ropy parafinowej na skutek jej termicznej obróbki. Pohl Julain), Nafta (Polska), 1956, 12, № 2, 44—47 (польск.)

Для устранения эксплуатационных затруднений при транспорте и хранении польских парафинистых нефтей проведены лабор. исследования зависимости т-р их застывания и вязкостей от условий термич. обработки. На примере термич. обработки многих образцов нефтей показано, что положительные результаты дают только парафинисто-асфальтовые нефти и что в зависимости от типа таких нефтей их термич. обработка должна вестись при 40—50°, т. е. при т-рах, легко достижимых в промысловых нефтесборниках, если они оборудованы обогревающими устройствами. При проектировании обогревающих устройств рекомендуется пользоваться полученными при исследовании диаграммными зависимостями изменений т-р застывания и вязкостей от т-ры обработки. К. З.

79015. **Об унификации нефтепродуктов и методов их испытаний. Сидоров В. Г., Потапенков В. М.,** Стандартизация, 1956, № 2, 77—78

Рассмотрены недостатки в области унификации нефтепродуктов и методов их испытаний. Б. Э.

79016. **Перекачка вязких нефтей с подогревом. Черникин В. И.,** Нефт. х-во, 1956, № 4, 61—68

Приводится расчет нефтепроводов для перекачки вязких нефтей с подогревом. Рассматриваются вопросы нормальной эксплуатации таких нефтей в различных условиях. Дается пример по нахождению потери напора на трение в „горячем" нефтепроводе. Б. Э.

79017. **Транспорт и хранение жидкого пропана при передаче его по магистральному трубопроводу. Бойд, Ричардсон, Роч** (How to transport and store propane on a products pipe-line system. Boyd J. W., Richardson J. O., Roach D. A.), Oil and Gas J., 1953, 52, № 28, 220—222, 320 (англ.)

Описан магистральный трубопровод для транспорта жидкого пропана на расстояние 1525 *км*, по которому можно транспортировать также и бензины. Минимально допустимое давление в трубопроводе и хранилищах 11,5—14,0 *ат*. Приведены сведения о надземных и подземных хранилищах для газа на промежуточных и начальном пунктах. В. К.

79018. **Водород из нефти. Шервуд** (Hydrogen from petroleum sources. Sherwood P. W.), Ind. chim. belge, 1954, 19, № 11, 1197—1203 (англ.; рез. франц., голл., нем.)

79019. **Химические продукты из нефти. Уэйл** (Do you know these words? Weil B. H.), Petrol. Process., 1955, 10, № 5, 708 (англ.)

Краткое популярное описание получения, свойств и применения различных хим. продуктов на нефтяной основе. Г. М.

79020. **Химические продукты из нефти. Эглов** (Chemikalien aus Erdöl. Egloff Gustav), Erdöl und Kohle, 1954, 7, № 11, 710—717 (нем.)

79021. **Химическая переработка нефтяных углеводородов в Канаде. Хатчисон, Стивенс** (Petrochemicals in Canada. Hutchison A. W., Stevens R. G.), Petrol. Refiner., 1956, 35, № 1, 161—163 (англ.)

Описано развитие пром-сти хим. переработки нефтяных углеводородов в Канаде, где в настоящее время производится до 50 наименований продуктов. В качестве сырья используются газы нефтепереработки и природные газы; указана производительность заводов. Н. Д.

79022. **Нефтехимические производства испанской нефтяной компании CEPSA. Уайт** (CEPSA enters petrochemical field. Whyte Carl B.), World. Petrol., 1955, 26, № 12, 87—90 (англ.)

Краткий обзор нефтяной и нефтехим. пром-сти в Зап. Европе, в частности, в Испании, где в последние годы получили развитие каталитич. реформинг, юнифайнинг, а также произ-во удобрений и инсектицидов. CEPSA, существующая с 1929 г., имеет установки платформинга, удекс-процесса и производит наряду с высокооктановыми бензинами ароматич. углеводороды. Г. М.

79023. **Английские нефтехимические производства. Сваминатхан** (England's petrochemical giant. Swaminathan V. S.), Petrol. Process., 1955, 10, № 5, 703—706 (англ.)

Описаны хим. предприятия в Уилтоне (Англия), вырабатывающие из легкого дистиллатного масла этилен, бутилен, пропилен и бензин с дальнейшей переработкой их в различные продукты. К концу 1956 г. здесь будут работать 16 з-дов, каждый из них может в год переработать 190—290 тыс. *т* легкого дистиллатного масла, причем выпуск бензина составляет от одной до двух третей от этого количества. Л. П.

79024. Новый нефтеперегонный завод в Канаде. Ольвиль (Canadás newest refinery. Haulleville P. de), World Petrol., 1955, **26**, № 5, 77—82 (англ.)

79025. Конструктивные особенности установок в нефтяной промышленности США. Зёнген (Konstruktive Merkmale von Anlagen der Erdölindustrie in den USA. Söhngen Rudolf), Chem. Ingr.-Techn., 1954, **26**, № 11, 593—598 (нем.)

79026. Характеристика нефтетоплив. Мартин (Progress review No. 36: The characteristics of oil fuels. Martin C. W. G.) J. Inst. Fuel, 1955, **28**, № 178, 560—567 (англ.)

Обзор основных типов тяжелых нефтяных топлив, под которыми автор подразумевает остаточное жидкое топливо, газойль, дизельное топливо, а в отдельных случаях керосин и нефть. Показано, как менялись в разных странах характеристики тяжелых жидких топлив за последние 30 лет в связи с развитием новых каталитич. процессов переработки нефти и вовлечением в переработку сернистых нефтей. Приведены основные константы (уд. вес, т-ра вспышки, вязкость при 38°, содержание воды и серы) типичных сортов газойля, флотского дизельного топлива, топлива для бытовых нужд, легкого и среднего жидкого топлива и флотского мазута. Г. М.

79027. Нафтеновые кислоты туркменских нефтей. Ниязов А., Замятина З. П., Сообщение 1., Изв. АН ТуркмССР, 1955, № 6, 49—55

Из заводских щел. отбросов (ЩО) от переработки туркменских нефтей были выделены и, после удаления неомыляемых, очищены через этиловые эфиры нафтеновые к-ты (НК), которые разделялись фракционировкой. Из ЩО от очистки легких нефтепродуктов были выделены четыре НК. Из них две нонанафтеновые $C_9H_{16}O_2$: т. кип. 127—130°/11 *мм* и 132—135°/11 *мм*, MR 43,29 и 43,58, кислотные числа (КЧ) 353 и 340, d_4^{20} 0,9489 и 0,9524, $n^{20}D$ 1,4413 и 1,4453, мол. в. (по КЧ) 158 и 165; две деканафтеновые к-ты $C_{10}H_{18}O_2$: т. кип. 130—132°/11 *мм* и 135—139°/11 *мм*, MR 47,79 и 47,49, КЧ 326 и 324, d_4^{20} 0,9490 и 0,9551, $n^{20}D$ 1,4435, и 1,4465, мол. в. (по КЧ) 172 и 172. Из ЩО более тяжелых светлых продуктов были выделены две додеканафтеновые к-ты $C_{12}H_{22}O_2$: т. кип. 133—135°/8 *мм* и 130—133°/5 *мм*, MR 56,52 и 56,27, КЧ 293 и 279, d_4^{20} 0,9455, и 0,9448, $n^{20}D$ 1,4505 и 1,4520, мол. в. (по КЧ) 201 и 191,5. Г. М.

79028. Форма частиц нефтяного кокса. Бэрн, Хатчен (The shape of ground petroleum coke particles. Beirne T., Hutcheon J. M.), Brit. J. Appl. Phys., 1954, Suppl., № 3, S76—S81 (англ.)

Устанавливался коэфф., определяющий форму мелких частиц кокса размером 0,56—0,071 *мм*. Кокс подготовлялся дроблением до 6 *мм* и последующим измельчением в лабор. мельнице. Коэфф., определяющий форму, вычислялся как отношение диаметра шара, равного с частицей объема к диаметру круга, с площадью, равной площади проекции при устойчивом положении куска кокса. Последнее определялось путем ослабления светового пучка точно фиксированной яркости, проходящего через осажденный слой частиц; яркость измерялась фотоэлементом. Число частиц в пробе определялось автоматич. счетчиком по принципу пересечения пучка света в микроскопе. Под объективом микроскопа в капилляре проходит поток частиц, взвешенных в жидкости. После подсчета 10^5—10^6 частиц они взвешивались (перед этим частицы отфильтровывались и сушились). Результаты эксперимента дали значение коэфф., определяющего форму в зависимости от размера частиц (в μ): 0,524—71, 0,566—100, 0,507—138, 0,489—182, 0,556—253, 0,558—358, 0,575—560. Н. К.

79029. Теплота сгорания углеводородных смесей различного химического строения. Чертков Я. Б., Зрелов В. Н., Рудаков В. В., Новости нефт. техники, Нефтепереработка, 1956, № 2, 11—14

Приводятся данные по низшим весовой и объемной теплотам сгорания парафиновых, нафтеновых и ароматич. углеводородов, выделенных хроматографич. путем из 50° фракций, полученных разгонкой топлив различного происхождения, выкипающих в пределах 100—300°. На основе установленной взаимосвязи между строением углеводородов и их теплотами сгорания делается вывод, что для получения топлив с высокой объемной теплотой сгорания необходимо исходить из нафтеновых углеводородов. Б. Э.

79030. Краткое обсуждение статьи Петровой Ю. Н. и Карповой И. П. о химическом составе углеводородов рассеянного органического вещества осадочных пород. Чилингар (Chemical composition of hydrocarbons of dispersed organic matter in sedimentary rocks, by IU. N. Petrova and I. P. Karpova. Chilingar George V.), Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geologists, 1955, **39**, № 7, 1417—1419 (англ.)

Обсуждаются результаты, полученные советскими исследователями Петровой и Карповой, изучавшими хим. состав и свойства масляных фракций битумов из осадочных пород, а также углеводородов из угля (РЖХим, 1955, 9413). На основании этих данных и материалов американских исследователей, изучавших углеводороды из нефтей различных месторождений, автор делает вывод о том, что хим. состав углеводородов отражает тип геохим. среды; на том основании, что углеводороды в диспергированном органич. материале осадочных пород подобны таковым из нефти, высказывается предположение о существовании генетич. связи между различными битумами. Г. М.

79031. Некоторые данные о соотношении сульфидной и общей серы во фракциях ромашкинской и туймазинской нефтей. Лукьяница В. Г., Гальперн Г. Д., Тр. Ин-та нефти АН СССР, 1956, 8, 76—83

Показано, что общее содержание S, определявшееся стандартным ламповым методом, и содержание сульфидной S, определявшееся потенциометрич. методом, в керосиновых фракциях туймазинской девонской и ромашкинской (миннибаевской) нефтей возрастает с увеличением среднего мол. веса. Сернистые соединения головных фракций керосинов состоят преимущественно из сульфидов. Конц-ия сульфидной S относительно общего содержания S падает в головных фракциях со 100 до 40—50% при достижении мол. в. 220—200 соответственно для туймазинского и ромашкинского керосинов. Высшие фракции туймазинской девонской нефти характеризуются повышением общего содержания S и некоторым ростом относительной конц-ии сульфидной серы. Г. М.

79032. Исследование поведения нефтяных эмульсий в электрических полях. Джуварлы Ч. М., Климова Н. В., Уч. зап. Азерб. ун-та, 1955, № 7, 9—23 (рез. азерб.)

Исследована эффективность разрушения высокодисперсных, стойких нефтяных эмульсий (Э) ряда нефтепромысловых предприятий в различных электрич. полях. Наблюдения за поведением Э в электрич. поле велись с помощью микроскопа. Показано, что в переменном электрич. поле разрушение Э происходит более равномерно, чем в постоянном поле, где разрушение наблюдается в основном у электрода. Более интенсивное разрушение Э происходит в неравномерных электрич. полях. Как в переменном, так и в постоянном поле не удается полностью разрушить Э при градиентах поля 3,2 *кв/см*. Дальнейшее же повышение

XUM

градиента невозможно из-за короткого замыкания между электродами, вызываемого образованием водяных цепочек вдоль силовых линий поля. Показано, что полное разрушение Э происходит только в поле импульсного напряжения. Кратковременное действие импульсов лимитирует образование водяных цепочек, что дает возможность повысить градиент поля до требуемой величины 10 *кв/см*. Сделан вывод, что исследования по разрушению Э должны проводиться в неравномерных полях с использованием импульсного напряжения. М. Л.

79033. **Принцип работы вертикального деэмульсатора.**— (Asi funciona un tratador vertical de emulsión.—), Petróleo interamer., 1955, **13**, № 10, 56—57 (исп., англ.)

Приведены схема и описание принципа работы деэмульсатора фирмы National Tank Co. (США). Эмульсионная нефть, к которой добавлен деэмульсатор, поступает в трубчатый теплообменник, где предварительно подогревается за счет тепла очищ. нефти. Дальнейший нагрев производится при помощи 2-ходового подогревателя, погруженного в горячую воду. Подогретая нефть направляется в газоотделительную камеру, в которой выделившиеся газы осушаются и выводятся, а нефть, увлеченная газами, поступает для последующей очистки в первую отстойную камеру и там отделяется от уже выделившейся воды. Затем нефть проходит через горячую воду в камере промывки. Далее она поднимается в верхнюю отстойную камеру, где за счет прохождения нефти по отбойным перегородкам и фильтрации она окончательно очищается от эмульсии, а затем охлаждается в теплообменнике до 84°. Описанная модель деэмульсатора удобна в условиях холодного климата, при высокой вязкости нефти, при большом содержании газов, в случае, если вода, входящая в состав эмульсии, содержит мало солей и потому трудно отстаивается. А. Г.

79034. **К вопросу о расходе тепла при перегонке нефти. Лозгачев П. М.,** Химия и технол. топлива, 1956, № 4, 65—68

Проведены тепловые расчеты расхода тепла для перегонки эхабинской, покровской, бавлинской и северокамской нефтей, содержащих различное кол-во легких фракций, на перегонных установках с однократным (**I**) и двукратным (**II**) испарением. При одном и том же конечном весовом отгоне (45%) и предварительном нагреве нефти до 180° с понижением содержания низкокипящих фракций в нефти общий расход тепла увеличивается на обоих типах установок. При перегонке нефтей с большим или умеренным содержанием низкокипящих фракций для достижения одной и той же степени отгона расход тепла на установке **II** меньше, чем на **I**. Б. Э.

79035. **Предварительная обработка водородом сырья каталитического реформинга. Стивенсон, Милс** (Hydropretreatment of catalytic reformer feed. Stevenson D. H., Mills G. A.), Petrol. Refiner, 1955, **34**, № 8, 117—121 (англ.)

Описан процесс предварительной обработки водородом сырья, поступающего на реформинг с Pt-содержащим катализатором (гудриформинг) с целью продлить срок службы катализатора. При этом гидрируются олефины и удаляются S, N, O в виде H_2S, NH_3, H_2O. Показано, что на этом катализаторе при 510° и 21 *ат* C_4H_9SH, C_6H_5SH, $(C_2H_5)_2S$, C_4H_4S, $C_2H_5-S-S-C_2H_5$ обессериваются на 97,5—99%, а также гидрируется свободная S. Обессеривание и гидрирование олефинов лигроина из различных нефтей протекало на 92—95% при 371—399°; 28 *ат*; мол. отношении H_2 : лигроин = 0,5—1,5, объемн. скорости 10—20, причем сырье было богато тиофеновой серой. По схеме процесса сырье (лигроин) в смеси с H_2 поступает в реактор предварительной обработки, где над Pt-содержащим катализатором Гудриформинга (тип 3) идет гидрирование олефинов и удаление S, N, O; затем в отпарной колонне отпариваются образовавшиеся H_2S, NH_3, H_2O. Очищ. сырье поступает на реформинг. Выделяющегося в секции реформинга H_2 с избытком хватает на очистку сырья. Выход жидкого продукта после очистки 99,6—100%. В настоящее время все установки для гудриформинга высокосернистого сырья в США снабжаются секциями предварительной обработки H_2, что авторы считают экономически выгодным при содержании S в сырье >0,02%. А. Л.

79036. **Развитие процесса гидроформинга. Раштон** (The evolution of hydroforming. Rushton J. Henry), Chem. in Canada, 1955, **7**, № 3, 31—35 (англ.)

Дан обзор 9 типов работающих в США установок гидроформинга, история их развития, схемы, сравнительные данные на январь 1954 г. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1955, 50030. Библ. 54 назв. Г. М.

79037. **Влияние карбоидов на свойства крекинг-остатков. Геллер З. И.,** Энерг. бюлл., 1956, № 4, 16—20

Изучено влияние карбоидов в крекинг-остатках на качество последних при длительном хранении, а также при сжигании в топках паровых котлов. Определено содержание карбоидов в крекинг-остатках и их физ.-хим. характеристики для установления влияния коксовых частиц на процесс горения. Сравнивались различные методы определения содержания карбоидов в крекинг-остатках. Наиболее достоверные результаты дает методика Гроз-НИИ. Наличие карбоидов в крекинг-остатках существенно не снижает их теплотворную способность. Малый размер частиц карбоидов и высокий выход летучих в-в позволяют экономично и эффективно сжигать крекинг-остатки, содержащие обычное кол-во карбоидов (2—3%), и не могут привести к нарушению режима работы механич. форсунок большой и средней производительности. Приведены данные по содержанию карбоидов в различных крекинг-остатках и перечень мер, препятствующих осаждению карбоидов. Б. Э.

79038. **Цикловариант каталитического процесса. Эдуардс** (Cycloversion. Edwards O. D.), Petrol. Engr, 1954, **26**, № 4, C-15 — C-16, C-18 (англ.)

Цикловариант каталитического процесса дает возможность осуществлять в одной установке: а) обессеривание прямогонного и крекинг-бензинов, керосина и дизельного топлива; б) реформинг бензина или лигроина прямой гонки; в) крекинг газойля для получения высокооктанового бензина. Указаны режимы технологич. процессов, выходы продуктов, их свойства. Первая установка была построена в 1940 г. А. Ч.

79039. **Изучение термического крекинга газойля для получения газовых смесей, богатых этиленовыми углеводородами. Блури** (Contribution à l'étude du cracking autothermique du gas-oil en vue de l'obtention de mélanges gazeux riches en hydrocarbures éthyléniques. Blouri Byouk), J. rech. Centre nat. rech. scient., 1954, № 27, 367—388 (франц.)

79040. **Влияние глубины превращения на выход продуктов. Мурман** (How conversion level affects product distribution. Moorman J. W.), Oil and Gas. J., 1954, **52**, № 35, 76—77 (англ.)

Рассмотрено влияние глубины превращения газойля с концом кипения 220° на выход кокса, дебутанизированного бензина и бутана при каталитич. крекинге. Показано, что повышение выхода кокса с увеличением глубины превращения мало сказывается на улучшении октановой характеристики бензина. При прочих равных условиях повышение т-ры на 5,5° увеличивает степень превращения на 0,7—1%. Увеличение соотношения объемных скоростей катализатора и сырья (называемого «фактор жесткости») на 25% повышает глубину превращения приблизительно на 3%, что эквивалентно повышению т-ры на 17—25°. Увеличение активности катализатора (по выходу дистиллата) с 25 до 30% снижает фактор жесткости на 112,5%, с 25 до 40% на 685%. В. Щ.

79041. **Получение нефтяных продуктов повышенного качества. Неммерс** (Building better petroleum

products. Nemmers R. J.), Compressed Air Mag., 1956, **61**, № 2, 45—51 (англ.)

Популярно изложена история развития произ-ва высокооктаных бензинов и современных методов реформинга. Кратко описаны процессы платформинга (реформинга с помощью Pt-катализатора), «юнифайнинга» (удаление серы, азота, кислорода и металлов из нефтяных дистиллатов), «юдекса» (выделение ароматич. углеводородов с помощью селективного р-рителя) и «рексформинга» (удаление парафинов с прямой цепью с применением селективного р-рителя). Приведены принципиальные схемы «платформинга» и «юнифайнинга». Н. Д.

79042. Переработка нефти в камерах гидрирования завода фирмы Scholven. Урбан (Erdölverarbeitung in der Scholvener 300 at-Kombi-Hydrierkammer. Urban Wilhelm), Erdöl und Kohle, 1955, **8**, № 11, 780—782 (нем.)

Усовершенствован процесс переработки нефтяных остатков. Без существенного охлаждения горячая смесь водорода с парами продуктов, образовавшихся при жидкофазном гидрировании сырья, подается на последующее гидрирование. Такая переработка, получившая название комбинированной системы гидрирования или сокращенно «комбикамер» (К), позволяет увеличить выход бензина и дизтоплива и улучшить их качество. При гидрировании вакуумного остатка в жидкой фазе выход бензина составляет 14%, а дизельного топлива — 30%, в то время как в К соответственно — 30 и 45%. Содержание серы в первом случае составляет (в %): 0,05 в бензине, 0,8 в дизельном топливе и 1,0 в тяжелом масле, а во втором соответственно — 0,02, 0,15 и 0,3. При каталитич. крекинге тяжелого масла, полученного жидкофазным гидрированием, вследствие высокого содержания в нем азотсодержащих соединений происходит интенсивное образование кокса, и выход бензина составляет только 10% против 31% при крекинге тяжелого масла, полученного в комбинированной системе. Б. Э.

79043. Природные катализаторы для крекинга нефтепродуктов. Широла, Оршич (Prirodni katalizatori za krekiranje naftinih derivata. Sirola Josip Orić Ivan), Nafta (Jugosl.), 1956, **7**, № 1, 10—17; Nafta (Zagreb), 1955, **6**, № 12, 392—396 (хорв.; рез. англ.)

На основании проведенного исследования состава, физ.-хим. и каталитич. свойств восьми сортов отечественных бентонитовых глин, пригодных в качестве катализаторов для крекинга нефтепродуктов, два сорта (глины месторождений в Боснии, Герцоговине и в Македонии) показали удовлетворительную каталитич. активность. Показано, что глины обоих месторождений требуют удаления из них окислов железа. Приведены сопоставления адсорбционных свойств этих глин и зарубежных катализаторов как природных, так и синтетич., установлена общность структуры и состава глин указанных двух месторождений с зарубежными, а также практически одинаковая начальная активность и селективность катализаторов, приготовленных из этих глин и синтетических. К. З.

79044. К вопросу о химической природе и действии алюмохромового катализатора. Пигузова Л. И., Химия и технол. топлива, 1956, № 4, 56—59

Исследована активность алюмохромовых катализаторов различного состава в р-ции дегидроциклизации *н*-гептана. Рассмотрен механизм действия катализатора. Каталитич. действие этого катализатора обусловливается его основными свойствами. Б. Э.

79045. Применение пластиков в нефтяной промышленности. Торнтон (Plastic solves scrubbing problems. Thornton D. P., Jr), Petrol. Process., 1953, **8**, № 9, 1328—1330 (англ.)

Описано применение пористых пластиков для очистки H_2 от жидких примесей в установке каталитич. реформинга, а также для удаления воды из бензина. Л. Е.

79046. Изменение активности молибденоалюминиевого катализатора гидроформинга в реакции ароматизации циклогексана. Рудерсхаузен, Уотсон (Variables affecting activity of molybdena-alumina hydroforming catalyst in aromatization of cyclohexane. Rudershausen C. G., Watson C. C.), Chem. Engng Sci., 1954, **3**, № 3, 110—121 (англ.)

Изучали изменение активности технич. катализатора, содержащего 10% MoO_3 на Al_2O_3 в р-ции ароматизации циклогексана. Рассмотрен механизм осаждения кокса на катализаторе и регенерации последнего. Ю. Г.

79047. Ослабление водородной коррозии. Кинг (How to reduce hydrogen attack. King Gordon R.), Petrol. Refiner, 1956, **35**, № 1, 124—128 (англ.)

При каталитич. крекинге тяжелого сырья образуется большое кол-во азотистых соединений, в том числе цианид аммония, усиливающий водородную коррозию. Было установлено, что атомарный водород в момент выделения является активной формой коррозийного водорода; он может образоваться при р-циях коррозии металла сернистыми соединениями и как продукт конверсии углеводородов. В настоящее время не имеется радикальных мер для борьбы с водородной коррозией, однако существуют следующие методы, позволяющие уменьшить разрушение аппаратуры, вызываемое проникновением водорода: 1) применение легированных сплавов, содержащих хром (12%), хромникель или никель-медь (монель). 2) применение хим. ингибиторов, образующих защитную пленку на внутренней поверхности оборудования. Недостатком этого метода является значительный промежуток времени между моментом впрыска ингибитора и образования защитной пленки (от 30 до 60 дней). 3) удаление цианистых соединений, являющихся ускорителями водородной коррозии. Для последней цели газовая струя каталитич. крекинга сернистого сырья инжектируется воздухом и промывается водой. Химизм процесса заключается в том, что H_2S и NH_3, присутствующие в газах, образуют гидросульфид аммония NH_4HS, который под влиянием кислорода воздуха дает дисульфид аммония $[4NH_4HS + O_2 \rightarrow 2(NH_4)_2S_n + 2H_2O]$ или гидросульфид аммония со свободной серой, за счет окисленного H_2S, дает полисульфид аммония. Последний, реагируя с цианистым аммонием, образует сульфиды и роданистый аммоний $[(NH_4)_2S_x + NH_4CN \rightarrow (NH_4)_2S + NH_4CNS]$, вымываемые водой. Образующиеся полисульфиды аммония вместе с тем ингибитируют коррозию от сероводорода. З. В.

79048. Установка гидрообессеривания на заводе Стенлоу.— (The Stanlow hydrodesulphurisation unit.—) Fluid Handling, 1955, № **67**, 217—218 (англ.)

Описана работа установки гидрообессеривания, пущенной в апреле 1955 г. Процесс отличается от обычного процесса в паровой фазе тем, что требует пониженного кол-ва H_2 и циркулирующих газов, при этом бо́льшая часть сырья подается на твердый катализатор (К) в жидком виде, что, однако, не влияет на его активность. Наряду с высокой степенью обессеривания сырья процесс отличается экономичностью вследствие пониженного расхода H_2, энергии на работу компрессоров и тепла для подогрева сырья. Применяемый алюмокобальтмолибденовый К отличается селективностью и очень незначительно гидрирует ароматич. углеводороды при высокой степени обессеривания. Установка предназначена для обессеривания легких продуктов каталитич. крекинга, но может применяться для сырья различного типа. Приведена схема работы установки и экономич. показатели. З. Б.

79049. Обзор промышленных каталитических процессов обессеривания бензина. Липовщак (Industrijski postupci katalitičke desulfuracije benzina. Lipovščak Radovan), Nafta (Zagreb), 1955, **6**, № 10, 333—338 (хорв., рез. англ.)

Кратко описаны основные технологич. достижения процессов каталитич. обессеривания — цикловарианта Перко,

XUM

автофайнинга, гидроочистки, гидрообессеривания и юнифайнинга. Библ. 32 назв. З. В.

79050. Получение осветительного керосина из дистиллатов сернистых нефтей методом гидроочистки без ввода водорода извне. Лобеев М. В., Сулимов А. Д., Агафонов А. В., Нефт. х-во, 1956, № 1, 59—61

Исследована возможность получения осветительного керосина из сернистых дистиллатов восточных нефтей методом автогидроочистки на алюмокобальтомолибденовом катализаторе. Исходным сырьем служили фракция 150—300° и смесь фракций 120—240° и 240—320° в соотношении 70 и 30 (об. %). Установлено, что при 370—400° и давл. 20 *ати* для 97—99% обессеривания парц. давление H_2 должно составлять ≥ 9 *ата*. Содержание кокса на катализаторе после 600 час. работы составляло 5—7 вес. %. Полученные осветительные керосины полностью удовлетворяли требованиям ГОСТ 4753—49. Приведены режимы и материальные балансы процесса автогидроочистки. Б. Э.

79051. Некоторые «случайные» реакции очистки. Мапстон (Some «accidental» sweetening reactions. Mapstone George E.), Petrol. Engr., 1955, **27**, № 12, C35, C37 — C38, C40 (англ.)

При хранении и процессах обработки бензинов происходят р-ции, которые понижают содержание меркаптанов. Исследования показали, что испарение легких фракций при хранении бензинов сопровождается уменьшением содержания низкокипящих меркаптанов; окисление растворенным воздухом части меркаптанов ведет к их выпадению с образованием элементарной S; фотохим. р-ции не оказывают значительного влияния на разложение меркаптанов при хранении бензина в производственных условиях, но могут заметно уменьшать содержание меркаптанов при хранении лабор. образцов; при обработке бензина докторским р-ром возможно извлечь часть меркаптанов избытком PbO и PbS и этим понизить общее содержание S в бензине, в то же время р-ции окисления свинцовых меркаптидов атмосферным воздухом могут вызвать образование и выделение сложных основных нерастворимых меркаптидов, окисление же меркаптанов до дисульфидов не вызывает уменьшения общего содержания S в бензине; хемосорбционные р-ции, происходящие при обработке бензина окислами металлов и их сернистыми соединениями, могут сопровождаться уменьшением содержания меркаптанов; MnO_2 может окислить меркаптаны до дисульфидов, но в олефиносодержащем бензине дисульфиды не образуются, так как происходит каталитич. присоединение меркаптанов к олефинам. З. В.

79052. О механизме деасфальтизации нефтяных продуктов пропаном (теория растворимости). Богданов Н. Ф., Химия и технол. топлива, 1956, № 3, 42—50

Основой процесса деасфальтизации жидким пропаном является различная растворимость в пропане компонентов обрабатываемого продукта, но не их коагуляция. Это положение является основным принципом «теории растворимости» (ТР), предлагаемой автором для объяснения механизма процесса деасфальтизации. На основании опытов фракционировки жидким пропаном концентрата грозненской парафинистой нефти, проведенных при давл. 50—55 *ат* и т-ре 96—100° и ниже, а также авиамасла МС-20, предварительно деароматизированного и освобожденного от смол обработкой адсорбентом, автор приходит к ряду выводов: согласно ТР процесс деасфальтизации нефтяных продуктов пропаном является одним из видов процесса экстракции и объясняется избирательной растворяющей способностью пропана по отношению к различным компонентам обрабатываемого сырья. ТР объясняет наличие оптимумов разбавления сырья пропаном и различное действие изменения кратности обработки на результаты деасфальтизации в зависимости от условий процесса, что не находит должного объяснения с позиций теории коагуляции. См. РЖХим, 1956, 30110. Г. М.

79053. Гидрообессеривание газойля с большим содержанием серы при высоком давлении в присутствии различных катализаторов. Себеньи (Nagy kéntartalmú gázolajpárlat nagynyomású hidrokéntelenitése különbozó katalizatorokkal. Szebényi Imre), Magyar kém. folyóirat, 1956, **62**, № 3, 73-76 (венг.; рез. англ.)

Изучено влияние различных катализаторов (К) на гидрообессеривание тяжелого моторного топлива при высоком давлении (100 *ат*). Установлено, что молибдат Co и H_2WO_4 при 420° являются наиболее эффективными К (94% обессеривания). Сернистый W, помимо обессеривания (на 89%), повышает дизельный индекс фракции с 53 до 67. $Cu(NO_3)_2$ и $AlCl_3$ незначительно влияют на обессеривание, при их применении преобладает действие т-ры и высокого давления H_2. Результаты опытов показали, что в случае испытанных К применение галоидов менее эффективно, чем окисей тех же металлов. Можно предположить, что галоиды металлов не превращались в реакционной зоне в сульфиды металлов, имеющие более высокую активность в присутствии избытка H_2S (эффект Варга). Х. ч. К — сульфиды W, Mo и Ni, оказались менее эффективными, чем окислы этих металлов, превращающиеся в сульфиды в реакционной зоне под влиянием H_2S. Увеличением исходного давл. с 100 до 124 *ат* не было достигнуто дальнейшего повышения эффективности гидрообессеривания. З. В.

79054. Новый способ очистки топлив. Мак-Гуайр, Прайс (New way to clean up fuels. McGuire P. J., Price H. A.), Petrol. Refiner, 1956, **35**, № 2, 125—126 (англ.)

Разработан процесс очистки топлив от взвешенного парафина, смол, механич. частиц, осадков от хранения, а также от влаги, оставшейся после защелачивания и промывок и вызывающей помутнение топлив. Три ступени процесса осуществляются в отдельных зонах, объединенных в одной установке. В скрубберной зоне (С) происходит укрупнение и оседание частиц парафина, смол и грязи и унос их водой. Зона коалесценции (К) состоит из фильтрующих элементов, обеспечивающих низкую скорость фильтрации и предупреждающих диспергирование образовавшихся крупных частиц. Конструкция фильтровальных листов рассчитана на быстрое и полное отделение влаги от углеводородов, которые переходят в третью зону окончательной очистки и сушки (О). Последняя представляет камеру, наполненную осушительными солями. Малейшее кол-во образующегося соляного р-ра автоматически возвращается в зону С или К и удаляется. При очистке бензина первого сорта пропускная способность установки составляет 4500—5500 *л/мин*. В зоне С удаляется 80% примесей, в зоне О — очень незначительное кол-во их. Авиационные бензины и другие типы топлив, испытанные после трехступенчатой очистки, дали хорошие результаты. З. В.

79055. Обессеривание газойлей путем каталитической гидрогенизации. Зейлл — Лангхаут, Стейнтьес, Ватерман (Desulphurization of gas oils by catalytic hydrogenation. Zijll-Langhout W. C. van, Stijntjes G. J. F., Waterman H. I.), J. Inst. Petrol., 1955, **41**, № 380, 263—272 (англ.)

Опыты по применению обессеривания с катализатором Co — Mo — Al_2O_3, проведенные при 375° и времени контакта ~9 сек. над газойлями из нефтей Среднего Востока, показали, что повышение парц. давления H_2 увеличивает степень обессеривания. При постоянном давлении H_2 уменьшение скорости пропускания способствует глубине обессеривания; применение свежеперегнанного газойля способствует более полному обессериванию и уменьшению крекинга (который вообще идет в незначительной степени). Гидрирование ароматич. углеводородов идет в незначительной степени. Библ. 49 назв. Е. П.

ХИМ

79056. Способы обессеривания дизельного топлива. **Ласло** (How to desulfurize diesel fuel. Laszlo Tibor S.), Petrol. Refiner, 1955, **34**, № 1, 115—116 (англ.)

В переработку вовлекается большее кол-во сернистого сырья, тогда как современные дизельные двигатели требуют топлив с низким содержанием серы, поэтому необходимы спец. методы для получения малосернистого топлива из высокосернистого сырья. Имеются два основных способа обессеривания топлива: 1) селективная экстракция сернистых соединений и 2) каталитич. обессеривание. Идеальный селективный р-ритель должен был бы извлекать сернистые соединения и совсем не извлекать углеводороды. Но такие р-рители неизвестны. В качестве селективных р-рителей для обессеривания рекомендуются двуокись серы, фтористый водород и фурфурол. Наибольшей селективностью обладает фтористый водород, он извлекает алифатич., нафтеновые и ароматич. сернистые соединения, но его эффективность снижается по мере возрастания молекулярного веса сернистых соединений. Двуокись серы извлекает главным образом ароматич. сернистые соединения, а также хорошо извлекает и ароматич. углеводороды, и поэтому получаются низкие степени обессеривания в случае неароматич. сульфидов и низкие выхода рафината в случае ароматич. дизельного топлива. Фурфурол занимает по эффективности обессеривания промежуточное положение между двумя вышеназванными р-рителями. Каталитич. обессеривание имеет принципиальное преимущество, так как серусодержащие молекулы не удаляются, как при селективной экстракции, а происходит разрыв C—S связи в молекуле с образованием молекулы углеводорода и восстановлением серы до H_2S. Совместное действие катализатора и высокой т-ры в атмосфере водорода оказывается особенно эффективным. Процессы каталитич. обессеривания дизельного топлива испытываются в полузаводских условиях, а некоторые из них используются в крупнозаводских масштабах. В большинстве случаев в качестве катализатора применяются окись кобальта — окись молибдена и различный режим процесса. От условий процесса зависят: выход гидрогенизата, скорость обессеривания и экономичность процесса. На примере газойлевого дистиллата с содержанием 0,7 % серы показана высокая экономичность каталитич. процесса по сравнению с селективным обессериванием. Качество продукта при экстракционном и каталитич. обессеривании изменяется различно. В первом случае повышается т-ра кристаллизации за счет удаления природных депрессантов, улучшается дизельный индекс, а пределы кипения не меняются. При каталитич. обессеривании т-ра кристаллизации не меняется, нет улучшения дизельного индекса и несколько снижается т-ра конца кипения, вследствие чего иногда требуется дополнительная отгонка легких фракций для получения требуемой т-ры вспышки. З. С.

79057. Способ обессеривания нефтяных дистиллатов «Дисульформинг». **Одас, Шелффилд** (Diesulforming... Husky Oil Co.'s desulfurization process. Odasz F. B., Sheffield J. V.), Oil and Gas J., 1955, **53**, № 46, 203—204 (англ.)

Предложен процесс «Дисульформинг», разработанный нефтяной компанией Husky, при помощи которого из высокосернистого сырья получают керосин и дизельное топливо с низким содержанием S, хорошим цветом и запахом, а также повышенными цетановыми числами. Наряду с S из топлива удаляются кислород и азот. Процесс заключается в том, что дистиллатное сырье и водород нагреваются предварительно за счет потоков, идущих из реакторэ, затем смешанное сырье нагревается в небольшой печи до 343—371° и проходит сверху вниз через камеру с неподвижным слоем катализатора (K), аналогичную реакторам Кетформер. Отделение сероводорода и легких фракций от очищ. топлива осуществляется путем отпаривания катализата и дополнительной фракционировкой головных погонов, отобранных с верха колонны. Повышение т-ры процесса и более высокое парциальное давление водорода в газах рецикла улучшает результаты очистки. Рецикл газов, содержащих водород, понижает устойчивость пленки, адсорбированной на поверхности K, и повышает скорость диффузии продукта и катализата на поверхности K. За счет рециркуляции газов удается применять более низкие давления и более высокие скорости подачи сырья, чем без рецикла. Для процесса применяется весьма активный и стабильный K с диаметром таблеток 0,3 *мм*. В установке предусмотрена регенерация K, без выгрузки (на месте), смесью пара и воздуха при 537°, хотя K на установке работает без регенерации 19 месяцев. Приведенные данные показывают, что содержание S в дизельных дистиллатах после дисульформинга понижается на 79—84% (с 1,8 до 0,3%), а цетановые числа повышаются на 3 ед. Приведена схема процесса. З. В.

79058. Окисление вазелинового масла и керосина кислородом воздуха и азотной кислотой. **Лосев И. П., Смирнов Р. Н.** В сб.: Пробл. окисления углеводородов. М., Изд-во АН СССР, 1954, 152—166

Проведено окисление O_2 воздуха и HNO_3 вазелинового дистиллатного масла и керосина в присутствии катализаторов (нафтенат марганца и смесь $KMnO_4 + Na_2CO_3$ (8 : 1,5). В случае окисления вазелинового масла (скорость воздуха 10 *л/мин*) т-ра 115°, % нафтената марганца 1) выход смеси к-т составлял (в % на масло): 51—38, из них 35—50 карбоновых и 65—50 оксикислот. При окислении керосина в тех же условиях выход к-т (в % на керосин) составлял: 15—21, из них 15—30 карбоновых и 85—70 оксикислот. Из смеси «летучих» к-т фракционировкой были выделены (в %): муравьиная 37,3, уксусная 24,8, пропионовая 4,6, масляные 3,2 и валериановая 6. Дополнительное окисление окисленного вазелинового масла HNO_3 (уд. в. 1,36—1,39) при 70—80° дает продукт, содержащий многоосновные к-ты и к-ты, имеющие одновременно карбоксильную, карбонильную и гидроксильную группы. Продукты окисления фракций нефти могут иметь важное значение для приготовления олифы, лаков, пластификаторов, добавок при вулканизации каучука, для варки различного типа смол и т. п. Л. А.

79059. Разложение топочных нефтепродуктов в печах газовых заводов. **Цанкль** (Weiterer Bericht über Versuche zur Ölspaltung im Gaswerksofen nach dem in Baden-Baden entwickelten Verfahren. Zankl Wilhelm), Gas- und Wasserfach, 1955, **96**, № 19, 632—633 (нем.)

На газовом з-де в Баден-Бадене проводилась газификация котельного топлива с использованием частичек кокса в качестве носителя. Для обеспечения достаточной нагрузки насоса нефтепродуктом и желательного времени р-ции для образования газа, необходимо применять предварительно хорошо высушенный кокс. Кроме того, рекомендуется работать в печах при средних или низких температурах. Б. Э.

79060. Получение и применение микрокристаллических парафинов в США. **Кронер** (Mikrokristalline Paraffine in USA, ihre Herstellung und Verwendung. Kroner Alfred), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1954, **80**, № 25, 675—677 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

79061. Новый метод очистки озокеритов. **Солдак Ю. В.**, Нефт. х-во, 1954, № 12, 67—68

Новый метод очистки озокеритов пригоден для любых озокеритов, в том числе высокосмолистых, и парафинистых пробок. Сернокислотная очистка, нейтр-ция и контактирование с отбеливающими глинами проводятся в мягких условиях, отличных от общепринятых для очистки озокеритов. Фильтрация заменена экстракцией бензином в два приема: сначала при низкой т-ре извлекаются вазелины — смесь низкоплавких твердых углеводородов

XUM

и масел, затем т-ра экстракции повышается, в р-р переходят высокоплавкие церезины. Смолы и асфальтены остаются на поверхности адсорбента. Церезиновая и вазелиновая мицеллы освобождаются от механич. примесей фильтрацией через минер. фильтр или ткань. Р-ритель из церезинов и вазелинов отгоняется и поступает снова в процесс. Отделение вазелина от масел осуществляется холодной фракционировкой. Л. П.

79062. Получение стабильного термоустойчивого синтетического церезина. Хейфец Е. М., Липовская К. С., Новости нефт. техн. Нефтепереработка, 1956, № 3, 13—16

Проведена работа по подбору искусств. ингибиторов с целью получения стабильного термически устойчивого синтетич. церезина, удовлетворяющего современным требованиям, предъявляемым к высококачественным диэлектрикам. Наиболее эффективным оказался ингибитор 702, добавляемый при 115—120° к расплавленному церезину в кол-ве 0,05—0,2%. Г. М.

79063. Новая схема получения мылонафта. Подольский М. А., Иванова З. М., Новости нефт. техн. Нефтепереработка, 1956, № 1, 16—17

Приводится принципиальная схема и описание работы непрерывно действующей установки колонного типа для упаривания керосиновых и дизельных щел. отходов с очистных установок с целью получения мылонафта. Б. Э.

79064. Роль битума в строительной промышленности. Шолтес (A bitumen jelentősége az építőiparban. Soltész Gáspár), Magyar Kenikusok Zapsa, 1953, **8**, № 7, 213—217 (венг.)

Обзор свойств и условий применения в строительстве битумов и битуминозных строительных материалов (битумокартона, грунтовок, мастик и эмульсий). Библ. 5 назв. И. Н.

79065. Реология битуминозных материалов. Мантон (Rheology of bituminous materials. Manton B. G.), Highways and Bridges, 1953, **20**, № 1006, 6—7 (англ.)

79066. Физические константы битумов.— (Weitere physikalische Konstanten von Bitumen.—), Bitum., Teere, Asph., Peche und verw. Stoffe, 1954, **5**, № 12, 396—397 (нем.)

79067. Выделение битуминозного вяжущего материала из асфальтовых смесей или природных асфальтов. Дерунгс, Родель (Extraktion des Bindemittels bituminöser Beläge aus Mischgut sowie aus Mastix oder Naturasphalten. Derungs L., Rodel W.), Strasse und Verkehr, 1953, **39**, № 8, 278—280 (нем.)

Описана предложенная лабораторией по испытаниям и исследованию материалов («EMPA») центрифуга для выделения битуминозного вяжущего из асфальтовых смесей и природных асфальтов. И. Н.

79068. Изучение процесса твердения битумных материалов. Полс, Уэлборн (Studies of the hardening properties of asphaltic materials. Pauls Jarl T., Welborn J. York), Public Roads, 1953, **27**, № 8, 187—199; Roads and Engng Constr., 1953, **91**, № 9, 100, 102, 104, 106, 108—110 (англ.)

Исследованы американские нефтяные битумы, полученные из нефтей при различных технологич. процессах, а также жидкие битумы для оценки способности твердеть при нагревании и при воздействии атмосферных факторов. Определяли: сопротивление истиранию стандартной асфальтовой смеси; временное сопротивление сжатию смеси; свойства битума после извлечения его из предварительно нагретой в стандартных условиях асфальтовой смеси; погодостойкость; свойства битума после нагрева в тонкой пленке. Последний метод признан наиболее пригодным, так как он требует меньше времени. Найдено, что способность битумов твердеть зависит как от происхождения нефти, так и от способа произ-ва. Битумы, полученные путем глубокого крекинга, скорее твердеют при испытании на погодостойкость. Способность к твердению тем выше, чем глубже был крекинг. А. К.

79069. Причины образования пузырей при покрытии кровель. Дискуссионное сообщение. Рик (Blasenbildung und ihre Ursachen. Ein Diskussionsbeitrag. Rick Anton W.), Bitum., Teere, Apsh., Peche und werw. Stoffe, 1956, **7**, № 3, 107—108 (нем.)

Рассмотрены причины образования пузырей при покрытии кровель битуминозными материалами. Б. Э.

79070. Механизм расщепления газообразных и жидких углеводородов с целью получения промышленных газов. Часть I. Термическое расщепление без применения катализаторов. Герхольд (Beiträge zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus der Spaltung von gasförmigen und flüssigen Kohlenwasserstoffen zur Herstellung von Industriegasen. I. Thermische Zersetzung gasförmiger und flüssiger Kohlenwasserstoffe ohne Anwendung von Katalysatoren. Gerhold Max), Erdöl und Kohle, 1956, **9**, № 1, 24—29 (нем.)

Рассмотрен механизм р-ций дегидрогенизации, распада, изомеризации, полимеризации и конденсации, происходящих при термич. расщеплении газообразных и жидких углеводородов без применения катализаторов. Приведены данные по поведению парафиновых, олефиновых, циклич. и ароматич. углеводородов при расщеплении и по влиянию хим. состава исходного сырья на продукты р-ции при пиролизе. Библ. 40 назв. Б. Э.

79071. Заменяемость газа в городах центральной Голландии.— (Gasuitwisseling in Centraal Nederland.—), Het gas, 1955, **75**, № 8, 133—134, 136, 137—140 (голл.; рез. англ.)

Показано, что путем крекинга природного газа, нефтяного газа и пропана может быть получен газ, по составу и свойствам близкий к коксовому газу, на основании чего предложено в летние и зимние месяцы года газоснабжение городов центральной Голландии базировать на различных видах газа, используя при этом газопроводы для подачи газов в различных направлениях. В. К.

79072. Переработка природных и попутных газов в химические продукты. Анисонян А. А., Кренцель Б. А., Газовая пром-сть, 1956, № 4, 26—30

Кратко рассмотрены методы окисления, хлорирования и нитрования предельных углеводородов C_1— C_4 природных и попутных газов. И. Р.

79073. Поддержание давления при хранении газа. Джонстон, Фейт (Pressure maintenance at abqaiq. Johnston J. J., Fate D. R.), Oil and Gas J., 1954, **53**, № 34, 180—184 (англ.)

79074. Новый «сухой» процесс получения сажи. Балка (Here are details of a new dry-furnace carbon-black process. Balka W. H.), Oil and Gas J., 1955, **54**, № 1, 120—122 (англ.)

Процесс получения сажи типа «фурматик», предложенный Линном, разделяется на 4 этапа: 1-й этап в горелке, 2-й в зоне диссоциации, 3-й в зоне крекинга и 4-й в первичном холодильнике. Кожух печи прямоугольного сечения вверху переходит на конус, горелка для газа имеет форму цилиндра с рядом отверстий. Опытная установка производительностью 850 $м^3$ в сутки газа работает в районе Сан-Анджело (США). (Сведений о работе промышленных установок нет.) 1-й этап процесса происходит в горелке, внутрь которой вводится газ, а снаружи подается предварительно подогретый воздух. Отношение воздуха: газ может изменяться от 4 : 1 до 8 : 1, т-ра процесса меняется в пределах 1150—1370°. Здесь образуется около 9% всего кол-ва весьма дисперсной сажи, часть которой при вторичном горении сгорает. Неизрасходованный в горелке воздух проходит в зону диссоциации (2-ой этап), где газ термически разлагается. Т-ра в печи возрастает от нижней части к верхней, где она должна достигать 1540° и где происходит собственно термич. крекинг (3-й этап). В первичном холодильнике сажегазовая смесь охлаждается, примерно,

XUM

до 540° (4-й этап), затем проходит серию циклонов, где улавливается 60—70% сажи, которая после молотковой мельницы поступает на упаковку или гранулирование. Газы с оставшейся сажей после циклонов охлаждаются в холодильнике II ступени до 135° и направляются в мешечные фильтры, где улавливается 99% сажи. Холодильники I и II ступени применены трубчатые, с охлаждением принудительно подаваемым воздухом. Образование в печи, при получении сажи, миним. кол-ва паров воды, замена вбрызгивающих холодильников поверхностными и сухое гранулирование дают основание называть процесс сухим. Управление установкой полностью автоматизировано, что позволяет ограничиться одним человеком для ее обслуживания. При прекращении горения в печи автоматически перекрывается газ и включается звуковой сигнал. М. Р.

79075. Методы оценки склонности углеводородных топлив к окислению. Чертков Я. Б., Зрелов В. Н., Завод. лаборатория, 1954, **20**, № 8, 925—928

Для оценки склонности углеводородных топлив к окислению, т. е. их стабильности при хранении, разработаны два метода. 1-й метод, основанный на изменении кислотности и содержания фактических смол, заключается в окислении 50—75 *мл* топлива кислородом воздуха, подаваемым со скоростью 40 *л/час*, при 125±0,5°, в течение 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 и 2,5 час. Кривые, показывающие кислотность и содержание смол, характеризуют стабильность топлива величиной угла наклона к оси абсцисс. 2-й метод основан на измерении кол-ва O_2, поглощенного топливом, окисляющемся в тонком слое в статич. условиях. Окисление проводят в спец. стеклянном реакторе, куда загружают 5 *мл* топлива. Всю систему продувают 2—3 *л* кислорода, после чего давление выравнивают. Окисление лигроино-керосиновых фракций проводят при 125°. Время с начала установления т-ры и давления до начала снижения давления принимают за индукционный период. Давление, выраженное в *мм* вод. ст., с момента начала понижения давления, записывают через 15 мин.; полученные точки наносят на график. Опыт длится 2—2,5 часа. Метод требует небольшой затраты времени, и полученные характеристики стабильности топлива хорошо согласуются с результатами длительного хранения. З. В.

79076. Простой метод определения влажности нефтей и ее продуктов. Самитов Ю. Ю., Горшенина Т. В., Уч. зап. Казанского ун-та, 1956, **116**, № 1, 127—131

Разработан метод определения влажности нефти и нефтепродуктов по измерению диэлектрич. проницаемости с помощью обычного кварцевого генератора. Анализ одного образца занимает 5—10 мин., точность определения выше получаемой по методу Дина и Старка. Прибор удобен для использования в полевых условиях. Г. М.

79077. Изучение разделения нефтяных углеводородов и компонентов каменноугольного дегтя методом хроматографической адсорбции. Сакикава, Сато, Кавасуги (石油およびタール成分のクロマトグラフ法による分離. 崎川範行, 佐藤進, 川杉満寿子), 燃料協会誌, Нэнрё кёкайси, J. Fuel. Soc. Japan, 1954, **33**, № 328, 424—433 (япон.; рез. англ.)

Изучалось разделение низкокипящих нефтяных углеводородов, а также некоторых простых ароматич. соединений методом хроматографич. адсорбции. Установлено, что посредством прямой адсорбции в колонках с алюмосиликагелем или активированным древесным углем легко достигается отделение парафинов от ароматич. углеводородов или олефинов. Отделение олефиновых углеводородов от ароматич. и введение отдельных компонентов достигается с большим трудом. И. Р.

79078. Хроматографический адсорбционный анализ в применении к исследованию сернистых соединений керосина туймазинской девонской нефти. Соснина А. С., Тр. Ин-та нефти АН СССР, 1956, **8**, 68—75.

Хроматографическое исследование керосиновой фракции (d_4^{20} 0,8424, $n^{20}D$ 1,4730, пределы разгонки по Энглеру 183—312°, S 1,03%) туймазинской девонской нефти, проводившееся в стеклянных колонках с использованием силикагеля марки МСМ крупностью 80—200 меш, показало, что при помощи хроматографич. метода можно полностью отделить сернистые соединения от метано-нафтеновых углеводородов. Полное отделение сернистых соединений от ароматич. углеводородов в обычных лабор. условиях не удается. Значительную часть сернистых соединений можно сконцентрировать в последних фракциях, десорбированных из силикагеля. В самых последних фракциях концентрируются сернистые соединения, содержащие в своих молекулах не более одного ароматич. цикла. Г.М.

79079. Выделение сернистых соединений при помощи хлорного олова. Караулова Е. Н., Некрасов А. С., Тр. Ин-та нефти АН СССР, 1956, **8**, 60—67

Изучено действие хлорного олова (**I**) на туймазинский керосин (К), содержащий 0,75% S, и показано, что на холоду **I** почти не удаляет сернистые соединения из К, при нагревании же можно удалить до 70% S. Исследовалось осаждение сернистых соединений из искусств. смесей в виде комплексов с **I**. Смеси готовили растворением двух сернистых соединений (выбранных из диизоамилсульфида, диизоамилдисульфида, дибензилсульфида, дибензилдисульфида, тиофана) в обессеренном (деароматизированном) туймазинском К или в ароматич. части карачухурского К. Установлено, что полнота осаждения комплексов сернистых соединений из смесей уменьшается в ряду: циклич. сульфид > жирноароматич. сульфид > жирноароматич. дисульфид > алифатич. сульфид > алифатич. дисульфид. Получен не описанный в литературе комплекс дибензилдисульфида с **I**. Г. М.

79080. Метод двойного сожжения для определения серы в нефтепродуктах. Волынский Н. П., Чудакова И. К., Тр. Ин-та нефти АН СССР, 1956, **8**, 88—91

Метод «двойного сожжения» для быстрого и точного определения S в нефтепродуктах (нефтях, керосинах, мазутах, смолах, битумах и т. п., за исключением бензинов) заключается в введении паров и продуктов пиролиза навески в-ва в пламя, создаваемое бессернистым р-рителем, и последующем поглощении продуктов горения поглотителем, количественно связывающим окислы S. Прибор для двойного сожжения состоит из горелки для создания должного пламени, лампового стекла, абсорбера и кварцевого стаканчика для взятия навески. Метод дает результаты, хорошо согласующиеся как между собой, так и с результатами, полученными другими методами. Г. М.

79081. Методы испытания битумных эмульсий. Рауденбуш (Prüfverfahren für Bitumenemulsionen nach deutschen und ausländischen Vorschriften. Raudenbusch H.), Bitume, Teere, Asph., Peche und verw. Stoffe, 1954, **5**, № 8, 235—238 (нем.)

79082. Эксплуатационное значение химии авиационных горюче-смазочных материалов. Чивера (Contributi attuali della chimica alla sicurezza del volo. Civera Marco), Riv. aeronaut., 1955, **31**, № 2, 157—168 (итал.)

79083. Реологические свойства сложных твердых ракетных топлив. Блац (Rheology of composite solid propellants. Blatz P. J.), Industr. and Engng Chem., 1956, **48**, № 4, 727—729 (англ.)

Описываются применяемые приборы и результаты исследования реологич. свойств синтетич. линейных полимеров связующего в-ва и твердого ракетного топлива, содержащего кристаллич. неорганич. окислитель, в частности, деформации на растяжение, ползучести (крип) и влияния на эти свойства различных компонентов топлива. А. С.

XUM

79084. Требования к горючему и связующему материалу сложного ракетного топлива. Арендейл (Fuel-binder requirement for composite propellants. Arendale William F.), Industr. and Engng Chem., 1956, **48**, № 4, 725—726 (англ.)

Рассматриваются физ. свойства, которыми должны обладать твердое ракетное топливо органич. и неорганич. происхождения и связывающее его зерна органич. полимерное в-во. Для топлива необходимы: возможно более низкая т-ра хрупкости, т-ра, при которой резко снижается предел упругой деформации; максим. сопротивление в отношении пластич. текучести при высоких т-рах; неизменяемость размера и формы зерен при хранении, поскольку от них зависит поверхность, на которой идет процесс горения. Необходимые физ. свойства полимера зависят от свойств топлива. Полимер является также топливным компонентом и должен обладать высокими теплотой сгорания и плотностью. Рассматриваются также технологич. вопросы приготовления зерен топлива и полимера. А. С.

79085. Тетранитрометан как окислитель в ракетных топливах. Чинкель (Tetranitromethane as oxidizer in rocket propellants. Tschinkel Johann G.), Industr. and Engng Chem., 1956, **48**, № 4, 732—735 (англ.)

Преимущества тетранитрометана (**I**) как окислителя для ракетных топлив; высокое содержание O_2, близкое к жидкому O_2 1,07 и 1,14 *кг/л*; высокая теплота р-ции — 455 *кал/г* при 25° — дают возможность получить с данным горючим $(CH_{1,8})_x$ максим. дальность полета по сравнению с другими окислителями, в частности, на 22% больше, чем с жидким O_2. Дефектом **I** является высокая т-ра замерзания +13,8°, ограничивающая его применение в зимних условиях. При добавке тетраокиси азота т-ра замерзания снижалась: до —14° от 20% по весу и до —30° от 35% (эвтектика). Недостаток таких смесей — высокая упругость пара и коррозионные свойства. **I** чувствительней к удару, чем тринитротолуол; сила взрыва в смеси с бензолом превосходит силу взрыва от нитроглицерина. Смесь метилгликоля и **I**, эквивалентная по составу нитрометану, значительно превосходит его по плотности: 1,260 и 1,136. А. С.

79086. Концентрированная перекись водорода как ракетное топливо. Дейвис, Киф (Concentrated hydrogen peroxide as a propellant. Davis Noah S., Jr, Keefe John H.), Industr. and Engng Chem., 1956, **48**, № 4, 745—748 (англ.)

Рассматриваются свойства водн. р-ров H_2O_2. Т-ра замерзания 90%-ного р-ра —11° может быть снижена добавкой нитрата аммония без ухудшения свойств H_2O_2 как окислителя. Для состава (в вес. %): 55 H_2O_2+ 39 NH_4NO_3+ 6H_2O — т-ра замерзания—40°. Приведена таблица значений pH для р-ров с содержанием >52% H_2O_2, определяющих коррозионные свойства. Описываются способы: тушения при воспламенении в результате соприкосновения H_2O_2 с органич. материалами; устранения действия H_2O_2 на кожу человека; сигнализации опасного газовыделения при распаде H_2O_2 в резервуаре в присутствии органич. загрязнений. Взрывная конц-ия 26 мол. % H_2O_2 в паровой фазе образуется над 90%-ным р-ром при 110°. Для характеристики H_2O_2 как ракетного топлива приводятся теплоты распада и т-ры газа в зависимости от конц-ии р-ров и удельные импульсы в зависимости от степени расширения. Из практич. применений описано использование H_2O_2 как однокомпонентного топлива для вспомогательного двигателя в геликоптере Сикорского, в двигателях испытательных моделей, в качестве окислителя на подводных лодках, для вспомогательных двигателей при взлете, двигателях внутреннего сгорания, а также в нагревательной аппаратуре. А. С.

79087. Получение жидкого озона и смесей озона с кислородом для применения в ракетах. Плац, Херш (Preparation of liquid ozone and ozone — oxygen mixtures for rocket application. Platz G. M., Hersh C. K.), Industr. and Engng Chem., 1956, **48**, № 4, **742**—744 (англ.)

Взрывы жидкого O_3 обязаны присутствию органич. примесей в основном из продуктов крекинга компрессорного масла, иногда неулавливаемых в ловушках с жидким воздухом. Частота взрывов не уменьшается при снижении конц-ии C_2H_2 в O_3 с 3 до $0{,}003\times10^{-6}$, а также при переходе с технич. на электролитич. O_2. Только очистка O_2 от органич. примесей сожжением их над окисью меди при 700° дает O_3, нечувствительный к нагреву и к ударам. Для очистки стенок резервуаров от органич. в-в применяется промывка в сосудах из боросиликатного стекла хромовой смесью и дистилл. водой, в металлич. сосудах с помощью CCl_4 с последующей осушкой чистым воздухом и выдерживанием сосудов перед употреблением в атмосфере с 10—50% O_3. Взрывная конц-ия O_3 в смесях с O_2 при инициировании искрой: в газовой фазе — от 10 до 38 об. % при энергии искры от 0,023 до 10^{-5} *кал.* в жидкой фазе—40%. Приводятся схемы аппаратуры для получения жидких O_3 и смесей его с O_2. А. С.

79088. Характеристики и ограничения возможности использования химических ракетных топлив. Стосик (Performance characteristics and limitations of chemical propellants. Stosick Arthur J.), Industr. and Engng Chem., 1956, **48**, № 4, 722—724 (англ.)

Повышение т-ры сгорания (T_c) ракетных топлив ограничено р-циями диссоциаций продуктов сгорания, а скорость истечения c — отношением T_c/M, где M средний мол. вес пламенных газов. Верхний предел для c соответствует максим. значению $T_c \approx 3500°$ K и миним. для M-2 (для H_2). Процесс сгорания лимитируется физ. факторами испарения и смесеобразования и мало зависит от изменения хим. свойств ракетного топлива, особенно для бинарных систем жидкого топлива. В обоснование этого приводятся следующие соображения: рассчитанное время р-ции оказывается значительно меньшим требуемого времени пребывания топлива в камере, которое близко к рассчитанному времени испарения капель топлива; длина камеры может быть значительно сокращена при введении топлива в камеру в предварительно испаренном виде; воздействие на физ. процессы испарения и смесеобразования может значительно изменить эффективность камеры; большая часть объема камеры, за исключением зоны, непосредственно прилегающей к форсунке, заполнена продуктами сгорания при максим. т-ре. Отмечается возможность преодоления этих ограничений в системах твердого топлива. А. С.

79089. Нестабильное горение в ракетных двигателях. Росс, Датнер (Combustion instability in rocket engines. Ross C., Datner P.), Western Aviat., 1955, **35**, № 1, 6—8, 35—37 (англ.)

Популярное описание двух типов нестабильного горения в ракетных двигателях: низкой частоты (40—200 сек.$^{-1}$) и высокой частоты 1000 сек.$^{-1}$ и выше. 1-й тип вызывает уменьшение тяги, 2-й — увеличение тяги, теплоотдачи в стенки, образование ударных волн и спирального следа на стенках и оказывает разрушительное действие. Приводятся соображения о механизме обратной связи между скоростью сгорания и колебаниями давления в камере и средствах подавления низкочастотной нестабильности. А. С.

79090. Просвечивание загруженных ракетных двигателей. Бьюкенен, Херберт (Radiographic inspection of loaded rocket motors. Buchanan Jack, Herbert B. Deane), Industr. and Engng Chem., 1956, **48**, № 4, 730—731 (англ.)

Описывается техника просвечивания для обнаружения

дефектов в конструкции ракеты и в заряде твердого топлива с помощью переносных рентгеновских аппаратов, с фотографированием или наблюдением на флуоресцирующем экране. В камерах больших размеров, где невозможно применение рентгеновской техники, применяются источники γ-излучения, напр. Co-60, подвешиваемые в полости зерен заряда. А. С.

79091. **Топлива, применяемые в реактивной технике. Часть I. Вахаль** (Paliwa w technice odrzutowej. Część I. Wachal Andrzej), Techn. lotnicza, 1956, **11**, № 2, 43—50 (польск.)

Обзорная статья по технич. требованиям, предъявляемым к топливам для авиационных реактивных двигателей. Библ. 17 назв. К. З.

79092. **Метод расчета камеры сгорания на основе общих исследований стабильности пламени и распределения топлив. Бьеркли** (A combustor analysis method evolved from basic flame stability and fuel distribution research. Bjerklie John W.), Jet. Propuls., 1955, **25**, № 5, 227—231, 234 (англ.)

Рассматривается метод расчета пределов стабильности (ПС) по составу смеси в прямоточных реактивных камерах и камерах дожигания на различных типах стабилизаторов и различном распределении топлива по камере на основе соотношений: для зависимости ПС от давления, т-ры и гидравлич. диаметра стабилизатора (De-Zubay E. A., Aero Digest, 1950, **61**, 54—56, 102—104); для зависимости распределения топлива по камере от скорости подачи топлива и воздуха и коэфф. диффузии (РЖХим, 1954, 28576). Этим определяется общий состав смеси на ПС, соответствующий составу в месте расположения стабилизатора и заданному профилю скоростей в камере. А. С.

79093. **Общие вопросы теории горения потока топлива. Канторович Б. В.,** Тр. Ин-та горючих ископаемых АН СССР, 1955, **5**, 73—107

Обзорная статья по опубликованным работам автора, посвященным процессу сгорания пылевидных топлив в воздушном потоке, определению закона выгорания вдоль потока, влиянию на длину зоны горения коэфф. избытка воздуха. Библ. 19 назв. А. С

79094. **Применение к контрольным испытаниям статистических методов исследования сгорания в двигателях. Сале, Пертюи** (Application aux essais de contrôle de méthodes statistiques d'étude de la combustion dans les moteurs. Salé B., Perthuis E.), Rev. Inst. franç. pétrole, 1955, **10**, № 7, 805—810 (франц.)

Описываются методы статистич. исследования процесса сгорания для большого числа последовательных циклов в двигателе с искровым зажиганием с целью установления влияния на процесс сгорания качеств топлива или условий воспламенения. С помощью уравновешенной мембраны и электронного счетчика определяется число циклов, в которых в данной фазе давление в цилиндре превосходит заданное противодавление на мембране, и усредненное давление. Аналогичным образом определяют усредненную длительность сгорания, измеряя с помощью ионизационного датчика и электронного счетчика число циклов, в которых момент прохождения пламени через ионизационный датчик меньше заданного угла. А. С.

79095. **О связи между составом и свойствами горючих. Григорьев С. М.,** Тр. Ин-та горючих ископаемых АН СССР, 1954, 3, 41—51

79096. **Возможные топлива для дизель-мотора. Сюби** (Combustibles possibles pour un moteur diesel. Point de vue du constructeur. Subit M.), J. Soc. ingrs automob., 1955, **28**, № 8, 363—372 (франц.)

Основные характеристики дизельных топлив рассматриваются в связи с конструктивными особенностями двигателя. Отмечается возможность обращения порядка расположения топлив по цетановому числу при замене впрыскивающей аппаратуры; резкого снижения коррозионных свойств топлив, содержащих до 2% S при повышении т-ры рубашки и масла до 80°; использования тяжелых топлив и топлив растительного происхождения. Приводится дискуссия. А. С.

79097. **Определение допустимого срока хранения нефтяных топлив, содержащих крекинг-компоненты. Чертков Я. Б., Зрелов В. Н.,** Новости нефт. техники, Нефтепереработка, 1956, № 2, 21

Приводится графич. зависимость между индукционным периодом по методу ПК (поглощение кислорода) и сроком хранения топлив, содержащих крекинг-компоненты, при исходном содержании смол в кол-ве 5±2 и 10±2 *мг* на 100 *мл*. Допустимое конечное содержание смол составляет 15 *мг* на 100 *мл*. Зависимость получена на основании данных по опытному хранению топлив с различным индукционным периодом. Б. Э.

79098. **Окисление углеводородных топлив при длительном хранении. Чертков Я. Б., Зрелов В. Н.,** Новости нефт. техники. Нефтепереработка, 1956, № 2, 19—20

Рассматриваются окислительные процессы, происходящие при хранении углеводородных топлив. Установлено, что основная масса образующихся кислородных соединений состоит из ароматич. спиртов — первичных, вторичных и третичных, имеющих боковую ненасыщ. цепь с 3—7 атомами C и образующихся в результате окисления ароматич. углеводородов с ненасыщ. боковой связью. Б. Э.

79099. **Точность оценки антидетонационных свойств топлив с 1947 по 1953 гг, Гудинг, Клитон** (The precision of fuel rating, 1947 to 1953. Gooding Richard M., Cleaton Robetta B.), ASTM Bull., 1955, № 203, 51—61 (англ.)

Доклад представляет собой обобщение результатов семилетних испытаний антидетонационных свойств топлив по 5 различным методам. Автомобильные топлива оценивались по исследовательскому (Д 908) и моторному (Д 357) методам, авиационные топлива — по авиационному (Д 614) и по методу с наддувом (Д 909), дизельные топлива — по методу цетановых чисел (Д 613). Точность методов определялась на 294 образцах топлив, всего сделано ~20 000 определений. И. Р.

79100. **Механизм действия вязкостных присадок. Семенидо Е. Г.** Нефт. х-во, 1954, № 3, 38—41

Исследовалась возможность применения показателя ν_{50}/ν_{100} для оценки изменения вязкостно-температурных свойств масел, загущенных полиизобутиленом в интервале 50—100°, а также в области отрицательных т-р. Найдено, что отношение вязкости загущенного масла к вязкости соответствующей основы при 100° и при 50° практически постоянно и не зависит ни от уровня вязкости основы загущенного масла, ни от показателя ν_{50}/ν_{100}, а зависит только от конц-ии полиизобутилена в маслах. См. РЖХим, 1955, 12535. С. Т.

79101. **Смешиваемость моторных масел различного происхождения. Сватош** (Mischbarkeit von Motorenölen verschiedener Herkunft. Swatosch Leo), Kraftfahrzeugtechnik, 1955, **5**, № 4, 119—122 (нем.)

Проведено более 60 вариантов смешения масел различного происхождения с последующим искусств. старением смесей на аппарате Баадера в течение 144 час. Старение проводилось в присутствии Fe-Cu-Pb-катализатора в виде спирали и 2% воды с разным pH, полученной в результате сгорания различных топлив. Установлено, что смеси масел после старения образовывали творожистую эмульсию, а также твердый осадок и налет на металлич. спирали. Поэтому не рекомендуется смешивать моторные нефтяные масла с синтетич., синтетич. между собой, регенерированные масла с синтетич. и с нефтяными. Б. Э.

79102. **Влияние низких температур на смазочную способность минеральных масел. Матвеевский Р. М.,** Докл. АН СССР, 1956, **106**, № 3, 494—496

На четырехшариковой машине Имаш с отожженными шариками из стали ШХ-9 проводились испытания масел МВП и МС (Грозненское) с целью выяснения влияния низких т-р на их смазочную способность. Результаты испытания показали, во-первых, полное отсутствие влияния вязкости масла на коэфф. трения в данных условиях испытания, во-вторых, увеличение смазочной способности масел с понижением т-ры. При повышении т-ры коэфф. трения постепенно возрастает до достижения критич. т-р (80° для МВП и 160° для МС), после чего возникает трение прерывистого характера. Полученные результаты свидетельствуют о том, что минер. масла обладают смазывающей способностью от т-ры их затвердевания до критич. т-ры, когда разрушается связь граничного слоя масла с металлом. Б. Э.

79103. Способность моторных масел зимних сортов фильтроваться. Степек, Урбанчик (Zdolność filtracji zimowych olejów napędowych. Stepek Zdzisław, Urbańczyk Stanisław), Nafta (Polska), 1956, **12**, № 2, 49—52 (польск.)

Проведены исследования критич. т-р фильтрации моторных масел зимних марок. Показано, что этот параметр оценки качества зимних масел должен быть введен наряду с определениями т-р помутнения и застывания этих масел. Установлено, что присутствие небольших кол-в воды в масле не снижает его способности фильтроваться; применяемые в Польше депрессоры не снижают критич. т-ры фильтрации и поэтому при морозах ниже —30° необходимо поддерживать на фильтре более высокую температуру. К. З.

79104. Обезвоживание авиамасел. Саранчук Л., Постникова Н., Гражд. авиация, 1956, № 3, 26

Описание методов обезвоживания авиамасел и определения в них воды. Б. Э.

79105. Образование поверхностной пленки и процесс смазки. Ланкастер (Surface film formation and lubrication. Lancaster J. K.), Research, 1955, **8**, № 7, S33—S35 (англ.)

Разбирается вопрос о влиянии образования твердых изолирующих пленок на поверхностях металла на процесс возникновения гидродинамич. смазки при применении различных смазочных в-в. На основании эксперим. данных (дано описание прибора и условий испытаний) сделан вывод, что хотя образование твердых поверхностных пленок не является обязательным для возникновения гидродинамич. смазки, однако наличие этих пленок облегчает последнюю, т. е., чем легче данная пара металл — смазка образует защитную пленку, тем лучше антифрикционные свойства этой пары. В. Ш.

79106. Консистентные смазки.— (Strojne masti.—) Nafta (Zagreb), 1955, **6**, № 10, 356—358 (хорв.)

Общие сведения о составе и физ.-хим. свойствах различных консистентных смазок. К. З.

79107. Сернистый молибден в современной смазочной технике.— (Molybdändisulfid in der modernen Schmiertechnik.—), Schweiz. Mech.-Z., 1955, **26**, № 22, 354—357 (нем.)

Общая характеристика MoS_2 как высококачественного смазочного средства, с указанием областей применения. Б. Э.

79108. Применение высококипящих органических теплоносителей при варке консистентных смазок. Басс З. М., Новости нефт. техники. Нефтепереработка, 1956, № 1, 19—21

Приводятся схемы и описание работы установки с естественной циркуляцией для обогрева парами дифенильной смеси мешалок для варки консистентных смазок. Б. Э.

79109. Растворение газа в масле при заполнении трансформаторов. Франклин (The solution of gas in oil during transformer filling. Franklin E. B.), Proc. Instn Electr. Engrs, 1955, **A102**, № 6, 829—832 (англ.)

Рассмотрен вопрос о пропитке изоляции трансформатора маслом и устранении газовых или воздушных мешков, образующихся вследствие растворения газа в масле. Дан обзор существующих методов заполнения трансформаторов маслом и преимущества применения при заполнении CO_2 вместо N_2. Основным требованием новейшей техники является применение дегазированного масла. Библ. 16 назв. П. Б.

79110. Регенерация трансформаторных масел. Дрысь (Regeneracja obiegowa olejów transformatorowych. Drys Bolesław), Prace Inst. elektrotechn., 1956, **5**, № 16, 13—18 (польск.; рез. русс., англ., франц.)

Разработан процесс непрерывной регенерации трансформаторного масла гранулированной отбеливающей землей отечественного месторождения. Описан способ ее подготовки; установлено, что расход земли составляет 1—2% от веса регенерированного масла. Разработана конструкция термосифонного фильтрующего устройства при трансформаторе 4 *мва* для осуществления процесса регенерации. Отмечается, что это устройство пригодно для проведения регенерации также на других адсорбентах (напр., на силикагеле). К. З.

79111 К. Поведение смесей минеральное масло — F 12 в холодильных машинах. Бамбах (Das Verhalten von Mineralöl — F 12 — Gemischen in Kältemaschinen. Diss. Bambach Gerhard. Karlsruhe, C. F. Müller, 1955, 104 S., ill., 5.50 DM) (нем.)

79112 Д. Исследование химического состава лигроино-керосиновых фракций ромашкинской и туймазинской нефтей по спектрам поглощения в ультрафиолетовой области. Шишкина М. В. Автореф. дисс. канд. хим. н., Ин-т нефти АН СССР, М., 1956

79113 Д. Термический и каталитический крекинг алифатических углеводородов. Бальцер (Über die thermische und katalytische Crackung von aliphatischen Kohlenwasserstoffen. Balzer Hans. Diss. techn. Wiss. ETH Zürich, 1954, IV, 96 S. ill.), Schweiz. Buch., 1955, **B 55**, № 1, 47 (нем.)

79114. Д. Исследование влияния параметров процесса на деструктивную гидрогенизацию нефтяных остатков под невысоким давлением. Куркова Н. С., Автореф. дисс. канд. хим. н., Ин-т нефти АН СССР, М., 1956

79115 П. Удаление ванадия и натрия из нефти (Vanadium and/or sodium from petroleum) [Anglo-Iranian Oil Co. Ltd]. Австрал. пат. 162283, 21.04.55

Для снижения содержания V и Na в сырой нефти и нефтепродуктах их приводят в контакт с материалом, состоящим в основном из окиси Fe и Al_2O_3 в присутствии H_2 и при повышенных т-рах и давлении, причем V и Na отлагаются на контактном материале. З. С.

79116 П. Удаление ванадия и (или) натрия из нефти и нефтяных углеводородов. Хайд, Портер (Removal of vanadium and or sodium from petroleum and hydrocarbons of petroleum origin. Hyde J. W., Porter F. W. B.) [British Petroleum Co., Ltd]. Англ. пат. 729301, 4.05.55

Na и (или) V удаляют из сырой нефти и нефтяных углеводородов контактированием с бокситом при таких условиях т-ры и давления, чтобы Na и (или) V отлагались на боксите или соединялись с ним. Присутствие H_2 желательно в случае удаления Na и необходимо для удаления V. Оптимальными условиями для удаления Na и V являются т-ра 415° и давл. 7—14 и 56—70 *ати*, соответственно. В процессе удаления V расходуется H_2, избыток которого может поступать на рециркуляцию. Так как Na и V отравляют катализаторы гидрофайнинга и крекинга, то возникает необходимость предварительной обработки сырья для этих процессов. Сырая нефть и нефтяные остатки должны быть освобождены от Na и V перед гидрофай-

нингом, а нефтяные парафиновые дистиллаты — перед крекингом. В примерах сырую нефть, нефтяной остаток или нефтяные парафиновые дистиллаты контактируют с бокситом так, чтобы Na и V отлагались на боксите или соединялись с ним. Показано, что некоторая часть V удаляется даже в отсутствие H_2 и что процесс обеспечивает удаление некоторой части S. Г. М.

79117 П. Каталитическое обессеривание нефтяных углеводородов. Портер, Айситт (Catalytic desulphurization of petroleum hydrocarbons. Porter F. W. B., Isitt J. S.) [British Petroleum Co., Ltd]. Англ. пат. 729303, 4.05.55

Нефтяное топливо, содержащее V и (или) Na, в частности сырую нефть или нефтяные остатки, контактируют с бокситом при повышенных т-ре и давлении для удаления V и (или) Na и затем подвергают гидрофайнингу в присутствии катализатора, состоящего из окисей Co и Mo, на носителе, напр. Al_2O_3. Обработку боксита проводят в 2 ступени, сначала в отсутствие H_2 для удаления Na, а затем с H_2 для удаления V. Обработку проводят в колонне, содержащей один слой боксита, куда подается рециркулирующий H_2 (в промежуточной точке) для обеспечения максим. удаления V и Na. Гидрофайнинг проводят при 370—455° и давл. 56—70 *атм*. Отработанный боксит используют для каталитич. обессеривания, окончательной обработки керосинов или для выделения V или S. Приведены цифры, показывающие потерю активности катализатора гидрофайнинга при пропитке V или Na и удлинение срока службы его предварительной обработкой бокситом. Г. М.

79118 П. Конверсия тяжелых углеводородных фракций (Conversion of heavy hydrocarbon oils) [Universal Oil Products Co.]. Австрал. пат. 166985, 1.03.56

Процесс превращения тяжелой углеводородной фракции (ТУФ) включает: крекинг ТУФ в крекинг-зоне в присутствии катализатора (содержащего HF) под давлением, достаточным для поддержания HF и ТУФ в основном в жидкой фазе; разделение полученных продуктов крекинга на углеводородную фазу, содержащую растворенный HF, и фазу катализатора (ФК) (бывшего в употреблении), содержащую разбавитель, в котором растворен катализатор; выделение из углеводородной фазы углеводородов, кипящих в температурном интервале, характерном для бензина, часть из которых подвергается реформингу в зоне реформинга, в которой при этом получают некоторое кол-во свободного H_2; контактирование хотя бы части ФК со свободным H_2 в реакторе для гидрирования катализатора, где производится гидрирование части разбавителя: отделение полученной очищ. ФК от гидрированной части разбавителя и возврат очищ. ФК в зону крекинга. Г. М.

79119 П. Крекинг высокосернистых нефтяных фракций над магний-силикатным катализатором. Хантер, Сегьюра (Conversion of high-sulfur oil over silica-magnesia catalyst. Hunter Edward A., Segura Marnell A.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2722503, 1.11.55

Предложено усовершенствование в процессе крекинга нефтяных фракций (НФ), имеющих 1,5—5 вес.% S, в присутствии синтетич. катализатора (К), содержащего 65—75 вес.% SiO_2 и 35—25 вес. % MgO. НФ пропускается через зону крекинга при 455—565° в присутствии паров NH_3, добавляемых в кол-ве 0,1—0,2 вес. % от перерабатываемого сырья. NH_3 можно вводить в виде водн. 5—30%-ных р-ров или в виде сухого газа. Добавлять пары NH_3 в кол-ве 0,1—0,2 вес. % от сырья предложено также в процессе крекинга НФ, выкипающих при 232—593° и имеющих 2—5 вес. % S, когда НФ пропускается в зоне крекинга при 455—565° через плотный псевдоожиженный слой размельченного синтетич. К, содержащего 65—70 вес. % SiO_2 и 35—30 вес. % MgO. К непрерывно циркулирует между зонами крекинга и регенерации; в последней углеродистые отложения выжигаются из частиц К в атмосфере O_2-содержащего газа при т-ре ниже т-ры дезактивации К. Н. К.

79120 П. Крекинг и реформинг углеводородов. Нордёйн (Cracking and reforming of hydrocarbons. Noorduyn Jan) [Shell Development Co.]. Канад. пат. 516814, 20.09.55

Процесс получения нефтяных дистиллатов с улучшенными антидетонационными свойствами, низкой непредельностью, пригодных для применения в качестве авиабензина, состоит из: некаталитич. крекинга лигроиновой фракции прямой гонки при 545—565° (при давл. 21 *am* таким образом, что каждый продукт крекинга, кипящий в тех же пределах, что исходная фракция прямой гонки, составляет <80 вес. % от исходной фракции), не сопровождаемого чрезмерным коксованием; фракционированной перегонки полученных крекинг-продуктов для выделения второй бензино-лигроиновой фракции, кипящей в основном в пределах 80—225° или 100—200°; повторного некаталитич. крекинга при 530—560° или при 550—555° и давл. 42 *am* смеси, состоящей из выделенной второй фракции 5—15 или 10 об. % (считая на вторую фракцию) сырья, содержащего по преимуществу насыщ. углеводород C_3, в основном свободный от олефинов; фракционированной перегонки продуктов повторного крекинга для выделения третьей фракции, кипящей в пределах 90—225° или 105—200° и имеющей более высокую антидетонационную характеристику и более низкое бромное число, чем упомянутая вторая фракция. Г. М.

79121 П. Получение ароматических углеводородов (Herstellung aromatischer Kohlenwasserstoffe) [Standard Oil Development Co.]. Пат. ФРГ 924382, 3.03.55

При каталитич. превращении углеводородов, в основном состоящих из нормальных парафинов и нафтенов, содержащих ⩾6 атомов C, в ароматич. углеводороды с тем же числом атомов C в молекуле, смесь 1 моля исходного углеводорода в парообразном состоянии (в частности, *н*-C_6H_{14} и циклогексана или *н*-C_7H_{16}, метилгексана и метилциклогексана) и 0,5—20 молей разбавителя, состоящего в основном из парафиновых углеводородов с ⩽4 атомами C в молекуле, пропускают при повышенной т-ре над обычными катализаторами ароматизации и дегидрирования с последующим разделением продуктов р-ции на жидкость, богатую ароматич. углеводородами, и газообразный углеводородный поток, богатый H_2. В частности, смесь из 1 моля исходного продукта, богатого *н*-C_6H_{14}, и 1—4 молей разбавителя, в основном состоящего из CH_4 и небольших кол-в C_2H_6 и C_3H_8, пропускают при 482—566° и давл. ⩽3,4 *am* над катализатором с объемной скоростью 2, в результате чего получают богатую C_6H_6 жидкость и углеводородный газ, богатый H_2. Аналогично при 538—621° и давл. ⩽3 *am* из смеси парафиновых углеводородов и нафтенов с 6-членным кольцом, разб. C_4H_{10}, в основном свободным от вышекипящих примесей, получают наряду с жидкостью, богатой ароматич. углеводородами, газ, в основном состоящий из *изо*-C_4H_8, когда разбавитель богат *изо*-C_4H_{10}, и из *н*- и *изо*-C_4H_8, когда разбавитель богат *н*-C_4H_{10}. Приведена схема установки. Я. К.

79122 П. Дегидрирование нафтенов при помощи сернистого ангидрида. Данфорт (Dehydrogenation of naphthenes by means of sulfur dioxide. Danforth Joseph D.) [The Trustees of Iowa College]. Пат. США 2720550, 11.10.55

Ароматические углеводороды получают дегидрированием нафтеновых углеводородов обработкой SO_2 в присутствии катализатора, состоящего в основном из активированного угля, при 440—600° под давл. 0,25—500 *am* Указанные нафтеновые углеводороды применяют в молярном избытке по отношению к SO_2 для предотвращения образования S. Приведена схема технологич. процесс. В. У.

79123 П. Процесс парофазной изомеризации. Уэлти, Перри (Vapor phase isomerization process. Welty Albert B., Jr, Perry Stephens F.) [Esso Research and Engineering Co.]. Канад. пат. 515486, 9.08.55

Изомеризацию *н*-бутана в паровой фазе проводят при 95—190° пропусканием 0,5—2 объемов жидкого бутана на 1 объем катализатора (К) в час под давл. 10—21 *ат*. Пары (в присутствии 2—8 вес.% HCl) поступают через слой К, состоящего из 12 вес.% $AlCl_3$, сорбированного на частично дегидратированном абсорбирующем глиноземе, и содержащего 1—4% воды; из реакционной массы выделяют изобутан. Необходимо поддерживать т-ру на нижнем пределе, когда К находится в состоянии наибольшей активности, и постепенно поднимать т-ру до высшего предела по мере падения первоначальной активности К; одновременно добавлять пары $AlCl_3$ к К в кол-ве, достаточном для поддержания постоянной степени конверсии *н*-бутана в изобутан (35 — 50%) и регулировать т-ру в связи с повышающейся активностью К; т-ру можно поддерживать фактически постоянной в течение жизни контактной массы введением в нее паров $AlCl_3$ в достаточном кол-ве и с определенной скоростью. Остальные условия р-ции поддерживаются постоянными. Непрерывный процесс изомеризации *н*-пентана проводится при непрерывном контактировании *н*-пентана в паровой фазе в присутствии повышенных кол-в HCl в описанных выше условиях изомеризации *н*-бутана. Уровень конверсии можно поддерживать постоянным (30—55%) введением 0,02—0,04 вес.% паров $AlCl_3$ с парами *н*-пентана. Г. М.

79124 П. Метод конверсии углеводородов. Данфорт (Verfahren zur Umwandlung von Kohlenwasserstoffen. Danforth Joseph Davis) [Universal Oil Products Co]. Пат. ФРГ 930325, 14.07.55

Конверсию углеводородов, напр. *н*-бутана, с образованием разветвленных насыщ. углеводородов производят в присутствии катализатора (К) Фриделя — Крафтса, напр. $AlCl_3$, причем поток сырья проходит через слой К в первой контактной зоне (ПКЗ) и уносит часть К; в ПКЗ практически не происходит р-ции, а конц-ия К поддерживается выше, чем в выходящем потоке, содержащем К. Выходящий из ПКЗ поток (в некоторых случаях добавляют HCl или другие галоидпроизводные) поступает во вторую контактную зону (ВКЗ), в которой насыщ. углеводороды подвергаются каталитич. изомеризации при 35—150° и (или) алкилированию газообразными олефинами при т-ре от —20° до 120°. Скорость К-содержащего потока углеводородов, поступающего из ПКЗ в ВКЗ, поддерживается постоянной и достаточной, чтобы обеспечить процесс каталитич. конверсии. В. К.

79125 П. Конверсия нефтяных остатков в присутствии частиц кокса. Доринг, Ворис (Hydrocarbon conversion of reduced crudes in the presence of coke particles. Doering Felix F., Jr, Voorhies Alexis, Jr) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2717866, 13.09.55

Предложен непрерывный процесс конверсии смесей углеводородов, содержащих дистиллируемые и недистиллируемые углеводородные компоненты, в дистиллатные масла и кокс; смеси подвергаются атмосферной и вакуумной дистилляции с получением лигроина, газойлей и тяжелого остатка. Последний подвергается коксованию в присутствии измельченного кокса с размером частиц <250 μ и разбавителя — лигроина с т. кип. 120—230°, часть которого получается при атмосферной дистилляции. Зона коксования состоит из змеевика с огневым нагревом и реакционной камеры, в которой продукты выдерживаются в течение от 2 до 18 мин. при т-ре 400—454° и давл. 70—120 *ат*; в этих условиях образуются в определенной пропорции кокс и дистиллатные масла. Чтобы предотвратить выделение кокса в змеевике, в последнем поддерживаются высокие скорости движения нагреваемых продуктов (1,2—3,0 *м/сек*), обеспечивающие турбулентный характер потока. Суспензия кокса в жидком продукте удаляется из зоны коксования и подвергается испарению, причем выделяющиеся пары возвращаются в зону атмосферной дистилляции, а из охлажденной суспензии, вводимой снизу испарителя, выделяются кокс и жидкий продукт. Часть выделенного жидкого продукта возвращается в зону атмосферной дистилляции. Часть выделенного кокса измельчается до частиц размером <250 μ, смешивается в требуемом соотношении с лигроиновой фракцией, выкипающей при т-рах 120—230°, и полученная суспензия добавляется к тяжелому остатку дистилляции, поступающему на коксование. Н. К.

79126 П. Процесс переработки нефти, сланцевых масел и т. п. Хенниг (Process for refining of petroleum, shale oil, and the like. Hennig Harvey) [Pure Oil Co.]. Пат. США 2727853, 20.12.55

Процесс получения бензина высокого качества включает деасфальтирование пропаном отбензиненной нефти или сланцевого масла с получением рафината и тяжелого остатка, коксование последнего, причем образуются кокс и фракция газойля, парофазную гидрогенизацию фракции газойля в присутствии катализатора и каталитич. крекинг насыщ. продукта в условиях, обеспечивающих получение высокооктанового бензина. Процесс может осуществляться также введением рафината или газойля прямой гонки в зону крекинга в смеси с продуктом гидрогенизации газойля. Тяжелые фракции газойля после гидрогенизации могут быть направлены на рециркуляцию в зону деасфальтирования. Пример: выход бензина при использовании комбинации процессов составил 91,1 об.% против 72,5 об.%, полученного при исключении процессов коксования остатка и парофазной гидрогенизации. Октановое число бензина увеличилось на 1 пункт. С. Г.

79127 П. Усовершенствованный процесс восстановления платинового катализатора гидроформинга. Уэбб (Procédé perfectionné pour rénover les catalyseurs d'hydroforming du groupe du platine. Webb Glenn M.) [Standard Oil Co.]. Франц. пат. 1080184, 07.12.54 [Chimie et industrie, 1955, **74**, № 6, 1203 (франц.)]

Pt-катализатор, нанесенный на глинозем, контактируют при т-ре >510° с кислородсодержащим газом в течение периода времени, достаточного для существенного восстановления активности, избирательности и стабильности катализатора. М. Л.

79128 П. Приготовление катализатора из каолина и силикагеля. Симпсон, Брантон, Планк (Preparation of catalyst from kaolin and silicagel. Simpson Thomas P., Branton Peter D., Plank Charles J.) [Socony Mobil Oil Co. Inc.]. Пат. США 2727868, 20.12.55

Способ приготовления пористого каталитич. материала для процесса крекинга углеводородов состоит в активировании каолина прокаливанием при т-ре ⩾ 427° с последующим смешением его (в кол-ве ⩾ 50 вес. % суммы твердых в-в в высушенном продукте) с водн. гелем SiO_2, полученным при pH <5 и высушивании готовой смеси. Смешивание прокаленного каолина и водн. геля SiO_2 может производиться в шаровой мельнице. Вместо геля SiO_2 может быть применен силикат щел. металла с последующим подкислением смеси до pH ⩾ 5. Приготовление катализатора крекинга осуществляется при pH 3—5 в таком весовом соотношении, чтобы в конечном продукте SiC_2 : Al_2O_3, составляло 2,5 : 1 — 10 : 1. Пример: 110 *г* каолина, прокаленного при 788°, смешивают в шаровой мельнице в течение 4 час. с водн. гелем SiO_2, полученным смешением 490 *мл* силиката натрия (0,221 *г* SiO_2 и 0,069 *г* Na_2O), 385 *мл* воды и 350 *мл* 19н.H_2SO_4 при 5—10°. Полученную смесь промывают водой, высушивают при 138° и прокаливают при 566°. Содержание в ней Al_2O_3 составляет 25 вес.% С. Г.

79129 П. Реактивация титано-фосфорных катализаторов. Циммершид (Reactivation of titanium-

phosphorus catalysts. Zimmerschied Wilford J.) [Standard Oil Co.]. Пат. США 2727010, 13.12.55

Предлагается метод реактивации катализатора (К), потерявшего активность при использовании его в процессах обессеривания углеводородных масел, полимеризации непредельных углеводородов или др. К приготовлялся путем нагревания галоидной соли Ti (хлоридов или бромидов), напр. $TiCl_4$, с орто- или пирофосфорной к-той, напр. H_3PO_4, при 175—250°, лучше 200°, до момента прекращения выделения галоидоводорода. Отношение галоида к активному H_2 в к-те составляло 0,4 : 1 — 1 : 1. В качестве активатора к К может добавляться окисел металла V или VI групп, 0,5—20 вес.%, считая на безводн. к-ту. Дезактивированный К обрабатывается 0,5—24 часа (напр., 18 час.), при т-ре 350—500° (напр., 400°), под давлением H_2 35—140 *кг/см²* (напр., 112 *кг/см²*). Пример: 1 моль безводн. H_3PO_4 смешивается с 0,4 молями $TiCl_4$ и нагревается при 200° до прекращения выделения HCl. Образовавшееся твердое в-во формуется в 3 *мм* таблетки. 45 *мл* таблеток помещается в трубчатый реактор, который нагревается до 200°. Через него под давлением в 21 *кг/см²* пропускается пропан-пропиленовая смесь 50 : 50. Часовая объемная скорость жидкости составляет ~1,2. Конверсия ≈55%. После падения конверсии до 7,4% дезактивированный К 18 час. обрабатывали при 400° H_2 под давл. 112 *кг/см²* и испытывали в тех же условиях. Активность его превысила активность свежего К, конверсия равна 59%. Л. П.

79130 П. Процесс обессеривания углеводородных дистиллатов в присутствии прокаленного продукта реакции галогена титана и фосфорной кислоты. Циммершид, Шалит (Hydrocarbon desulfurization process with calcined reaction product of titanium halide and phosphoric acid. Zimmerschied Wilford J., Shalit Harold) [Standard Oil Co.]. Пат. США 2726991, 13.12 55

Удаление серы из нефтяных фракций производят контактированием указанных продуктов при 200 — 500° и объемной скорости 0,5—4 в присутствии твердого катализатора, приготовленного смешением фосфорной к-ты (орто- или пиро-) с галогеном титана (хлорид или бромид) таким образом, что отношение галоида к активному водороду к-ты составляло 0,4 : 1 — 1 : 1, и нагреванием полученной смеси при т-ре >175° до удаления галоидоводородной к-ты. Этот процесс может осуществляться под давлением H_2 и с применением промоторов, представляющих окислы металлов V и VI групп. Пример: (в *г*) безводн. ортофосфорную к-ту 151,5 смешивают с $TiCl_4$ 194,5 и медленно нагревают при 100° в течение 18 час. Затем при 230° 4 часа. Продукт р-ции сушат в вакууме при 120°, измельчают и формуют в зерна 0,3 *см*. Катализатор испытан при парофазном обессеривании тяжелого бензина, содержащего 0,355% S. В продуктах р-ции содержание серы снижено на 68—73%. С. Н.

79131 П. Окисление кислых сернистых соединений. Бонд (Oxidation of acidic sulfur compounds. Bond Donald C.) [The Pure Oil Co.]. Канад. пат. 511017, 15.03.55

Способ очистки нефтяных фракций, содержащих меркаптаны, состоит в обработке их O_2-содержащим газом в присутствии р-ра щелочи и небольшого кол-ва катализатора окисления. Указанный катализатор представляет из себя диокси-алкокси бензол, со смежными гидроксильными группами, напр. пропокси-пирокатехин, 3-*изо*-пропоксипирокатехин. Процесс окисления регулируется таким образом, чтобы не происходило окислительного распада катализатора. Л. П.

79132 П. Каталитическое обессеривание бензола и бензолсодержащих моторных топлив. Портер, Хайд (Catalytic desulphurization of bensole and motor fuels containing same. Porter F. W. B., Hyde J. W.) [British Petroleum Co., Ltd]. Англ. пат. 728755, 27.04.55

Бензол или моторное топливо, состоящее из смеси бензола и прямогонного бензина, каталитически обессеривают пропусканием в паровой фазе в смеси с H_2 над дегидрирующим-гидрирующим катализатором, при таких т-ре и давлении, чтобы дегидрирование нафтенов обеспечивало достаточное кол-во H_2 для превращения органически связанной S в бензоле или топливе в H_2S и для поддержания паровой фазы в реакционной зоне. Газ, богатый H_2, отделяют от обработанного сырья и возвращают в реакционную зону как основной источник H_2. Процесс можно проводить при 400—425° и давл. 7 *атм*. В качестве катализатора применяют окиси Co и Mo или Al. Г. М.

79133 П. Способ улучшения качества серусодержащих легких углеводородов. Кухта (Verfahren zur Verbesserung schwefelhaltiger leichter Kohlenwasserstoffe. Kuchta Paulus) [Deutsche Vacuum Oel A.-G.]. Пат. ФРГ 925058, 10.03.55

Улучшение качества S-содержащих легких углеводородов, в частности содержащих маркаптаны, производится посредством активированного угля, пропитанного щелочью. Легкие углеводороды до или во время обработки приводят в соприкосновение с воздухом или O_2. Пример: бензин с содержанием 0,020% S в виде меркаптанов пропускают над активированным углем, пропитанным Na-щелочью. Если 25 *кг* бензина обрабатывать 1 *кг* угля, то содержание S составит 0,006%. В том же бензине после обработки его в резервуаре в течение двух дней воздухом и очистки активированным углем содержание S составило 0,001%. Бензин не вызывал коррозии. Б. Э.

79134 П. Удаление меркаптанов из углеводородных фракций (Process for removing mercaptans from hydrocarbon fractions) [Esso Research & Engineering Co.]. Англ. пат. 734707, 3.08.55

Содержащая меркаптаны углеводородная фракция (УФ) очищается контактированием с гидроокисью Cu, основным карбонатом Cu или Cu-солью органич. к-ты, содержащей в молекуле >5 атомов C, при этом меркаптаны образуют комплекс с соединениями Cu (СМ), затем УФ перегоняют и комплекс удаляют. УФ представляет собой лигроин, бензин, уайт-спирит, керосин, легкий и тяжелый газойль; применяемой Cu-солью органич. к-ты является нафтенат, который может быть либо растворен в УФ, либо добавлен к УФ в виде р-ра в углеводородах. Если применяемое СМ является твердым и нерастворимым в углеводородах, то УФ можно с ним встряхивать, а избыток СМ последовательно удалять, напр. декантацией. УФ может быть отфильтрована через слой СМ. Можно также пропустить УФ вместе с водн. р-ром СМ через смеситель и затем разделить две фазы в отстойнике. УФ может быть очищена 96—98%-ной дымящей H_2SO_4 до или после обработки СМ, после чего следует перегонка. Примеры: 1) бензин обрабатывают H_2SO_4, нейтрализуют NaOH, промывают водой, контактируют с основным карбонатом Cu и отгоняют от образовавшихся комплексов; 2) бензин обрабатывают нафтенатом Cu, отгоняют от образующихся комплексов и окончательно очищают дымящей H_2SO_4. Г. М.

79135 П. Активация ионообменного продукта и очистка им нефтепродуктов от меркаптанов. Кунрадт, Лиман (Activation of ion exchange material and process for sweetening petroleum therewith. Coonradt Harry L., Leaman Wilbur K.) [Socony Mobil Oil Co., Inc.]. Пат. США 2718489, 20.09.55

Для удаления слабокислых органич. соединений, напр. меркаптанов, из жидкой смеси углеводородов, напр. бензина, лигроина, керосина и др. фракций нефтепродуктов, жидкий продукт контактируют с анионообменной смолой в целях сорбции указанных слабокислых соединений, так чтобы смола прореагировала хотя бы частично. Смолу отделяют и обрабатывают водн. р-ром гидрата

ХИМ

окиси металла для удаления сорбированных кислых продуктов (меркаптанов, удаляемых в виде меркаптидов) и регенерации. Для улучшения способности анионообменной смолы извлекать меркаптаны из нефтепродуктов смолу в ее гидроксильной форме перед обработкой нефтепродукта контактируют со спиртом или смесью спиртов с числом атомов $C \leqslant 5$, напр. CH_3OH или смесью CH_3OH и C_2H_5OH. В варианте процесса при регенерировании смолы ее обрабатывают гидратом окиси металла и газом, содержащим свободный O_2 для растворения сорбированных меркаптанов в виде меркаптидов и превращения их в неионизирующиеся полисульфиды. Е. П.

79136 П. Гидросероочистка (Hydrodesulphurisation) [Socony-Vacuum Oil Co., Inc.]. Австрал. пат. 164729, 8.09.55

Предложен процесс сероочистки, в котором сернистые нефтяные фракции контактируются с катализатором. Последний содержит 0,05—20 вес. % металла, имеющего порядковые номера от 44 до 46 и от 76 до 78 включительно, нанесенного на инертный носитель. Сероочистку проводят при 260—455° в присутствии водорода, давл. 7—210 *ат*, часовой объемной скорости в жидкой фазе 0,1—10, молекулярном отношении водорода к углеводородам 1—80. Н. К.

79137 П. Обессеривание крекинг-бензинов (Desulphurisation of cracked naphthas) [The British Petroleum Co. Ltd]. Австрал. пат. 163177, 16.06.55

Патентуется процесс гидрокаталитич. обессеривания, в котором крекинг-бензин смешивается с прямогонным бензином, выкипающим в том же интервале. Смешивание производится в такой пропорции, чтобы при пропускании смеси над S-стойким катализатором дегидрогидрогенизации при т-ре 400—445° и давл. $<10{,}5$ *кг/см²* кол-во водорода, получающегося при дегидрогенизации нафтенов, содержащихся в смеси, практически не превышало бы того кол-ва H_2, которое необходимо для превращения органич. соединений S в H_2S. Кол-во образующегося H_2 также должно быть достаточным, чтобы поддерживалась его циркуляция, смесь находилась в паровой фазе и не было необходимости в добавке H_2 со стороны. М. П.

79138 П. Обессеривание углеводородов. Эйри, Кимберлин (Désulfuration d'hydrocarbures. Arey William F., Kimberlin Charles N., Jr). Франц. пат. 1064811, 18.05.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 25, 5941 (нем.)]

Обессериваемый продукт контактируется с нафтеновым соединением в присутствии глиноземно-ванадиевого катализатора при т-ре 400—510° и повышенном давлении. Напр., тяжелый бензин (0,65% тиофеновой S) и до 40 об.% нафтеновых углеводородов пропускают над глиноземно-ванадиевым катализатором, содержащим 10% V_2O_5 при 420° и давл. 14 *ат*. После промывки р-ром NaOH полученное топливо содержит 0,17 вес. % серы. З. В.

79139 П. Удаление асфальтовых веществ из остаточных масел. — (Process for the removal of asphaltic constituents from residual oils) [Standard Oil Development Co.]. Англ. пат. 733862, 20.07.55

Остаточное масло, содержащее асфальтовые в-ва, смешивают с углеводородной циркулирующей фракцией (ЦФ), кипящей несколько выше 370° и получаемой при каталитич. крекинге, и подвергают деасфальтизации с помощью углеводородного деасфальтирующего агента. Деасфальтированный продукт пригоден для использования в качестве сырья для каталитич. крекинга или для получения смазочных масел. Деасфальтирующим агентом могут быть низкокипящие углеводороды, содержащие 2—5 атомов С в молекуле, или смесь их; наиболее пригодными являются пропан и бутан. Описан процесс, в котором: 1) сырую нефть отгоняют для получения газов, легкого и тяжелого бензина, газойля и отбензиненного остатка; 2) последний смешивают с ЦФ и деасфальтируют пропаном; 3) деасфальтированный продукт, смешанный с частью газойлевой фракции, упомянутой в 1, подвергают каталитич. крекингу с псевдоожиженным катализатором (подвергающимся после отработки регенерации); 4) крекинг-продукты фракционируют для получения газа, бензина, топлива, легкой и тяжелой ЦФ и 5) часть последней рециркулирует для использования в стадии 2. Дан перечень катализаторов, применяемых в стадии 3. Г. М.

79140 П. Очистка масел (Refining of hydrocarbon oils) [Foster Wheeler, Ltd]. Англ. пат. 735333, 17.08.55

Остаточные масла, полученные при перегонке сырой нефти, деасфальтируют жидким пропаном и полученный при этом асфальт обезмасливают жидким бутаном. Аппарат для деасфальтизации и обезмасливания состоит из вертикальных колонн, в которых при повышенной т-ре стекает вниз поток обрабатываемого продукта или асфальта противотоком к пропану или бутану; последние затем выделяют для повторного использования. Асфальт из деасфальтирующей колонны поступает с некоторым содержанием пропана в обезмасливающую колонну. Г. М.

79141 П. Способ очистки углеводородных масел. Шварц (Verfahren zur Raffination von Kohlenwasserstoffölen. Schwarz Fritz). Пат. ФРГ 929631, 30.06.55

Масло подвергают совместной обработке сильнощел. р-ром мыла, напр. Na-солью рицинолевой или хаульмугровой к-т и селективными р-рителями, такими как фурфурол. Пример: 1 *кг* отработанного трансформаторного масла при 20° перемешивают с 10 *г* Na-соли рицинолевой или хаульмугровой к-т. При дальнейшем перемешивании добавляют 15 *г* фурфурола и такое кол-во 20% Na OH, которое обеспечивает отделение щел. р-ра от масла. Выпадающий шлам отделяют и масло обычным способом очищают отбеливающей землей. Б. Э.

79142 П. Белые масла (White oil) [Standard Oil Development Co.]. Англ. пат. 734047, 20.07.55

Процесс получения стабильных белых масел состоит в контактировании нефтяного дистиллата, кипящего в пределах 120—260°, с H_2 и с катализатором гидроочистки (молибдат Co на Al_2O_3) при 260—370° под давл. 3,2—32 *атм*. и в последующей обработке масла PbO при 120—205°. Затем масло перегоняют с паром для удаления H_2S PbO может применяться в виде водн. р-ра с ацетатом Pb или без него или может быть растворен в CH_3COOH или в водн. едкой щелочи, напр. NaOH; обработанное масло должно быть промыто NaOH и водой. Процесс сравнивается с другими способами обработки NaOH, гипохлоритом и оксидипропионитрилом и с обработкой, в которой масло повторно перегоняется над Cu. Г. М.

79143 П. Гидроочистка тяжелых масел. Николсон (Hydrodesulfurization of heavy oils. Nicholson Edward W. S.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2717855, 13.09.55

Предложен процесс обессеривания и повышения качества тяжелых, кипящих выше 565°, нефтяных фракций, содержащих золу. Продукт предварительно нагревают до 371—482°, выдерживают в жидкой фазе при давл. 7—70 *ат* в зоне тепловой обработки в течение 0,5—5 час., для коагуляции и термич. осаждения в отсутствие H_2 растворенных металлоорганич. соединений, мелких компонентов золы и неустойчивых высокомолекулярных соединений. После термич. обработки продукт, содержащий в виде суспензии коагулированные и осажденные твердые в-ва, переводят в зону гидрогенизации (т-ра 315—538°, давл. 7—70 *ат*), куда подается газ, содержащий H_2 и катализатор гидрирования (боксит, пиритная зола или молибдат Co на Al_2O_3) в кол-ве 0,45—22,7 *кг* на 159 *л* продукта. Вытекающий из этой зоны поток переводят в зону горячего фильтрования, нагретую до 93—260°, и получают жидкую нефтяную фракцию со значительно сниженным содержанием S и золы. Катализатор для гидрирования может подаваться в виде пасты в обессеренном продукте; в зоне поддерживается большая скорость и часть выходящего про

XUM

дукта и пасты катализатора поступает на рециркуляцию в зону гидрирования. Е. П.

79144. П. Разделение масел и парафина. Бейкер (Separation of oil and wax. Baker Landis C.) [Sun Oil Co.]. Пат. США 2726990, 13.12.55

Способ отделения парафинов от масел (М) состоит в обработке смеси парафинов и М р-рителем, охлаждении полученного р-ра, причем выпадает ≥ 10% парафинов, в виде шлама. Р-р другой смеси парафинов и М с иными пределами кипения также охлаждают с выделением ≥10% парафинов в виде шлама. Смешивают полученные шламы, фильтруют для отделения парафинов от М и р-рителя и разделяют последние. Процесс также может осуществляться путем отгонки из парафинового сырья фракции 370—455° и раздельного растворения дистиллата и остатка в р-рителе, охлаждении р-ров до —23° и совместного фильтрования выделившегося парафина. Р-рителем служит смесь метилэтилкетона и бензола или др. (ацетона, толуола). В примере дано описание работы установки разделения масел и парафинов с отгонкой дистиллата с т. кип. 370—455°. Введение предварительного смешения обоих образовавшихся шламов позволило ускорить фильтрацию, уменьшить расход р-рителя на 20%, повысить выход масел с 75% до 80% и снизить содержание масел в парафине с 30 до 15%. С. Г.

79145 П. Депарафинизация углеводородных масел хлорзамещенными углеводородами. Фишер, Зассе (Verfahren zur Entparaffinierung von Kohlenwasserstoffölen mit Hilfe von Chlorkohlenwasserstoffen. Fischer Karl, Sasse Ernst) [Edeleanu G. m.b.H.]. Пат. ФРГ 920929, 2.12.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 24, 5702 (нем.)]

Остаточное масло, очищ. от смолистых, асфальтовых и других нежелательных компонентов, депарафинируют смесью дихлорэтана и хлористого метилена, состоящей в большей своей части из дихлорэтана. Г. М.

79146 П. Экстракционная перегонка *о*-ксилолов из нефтяной фракции. Джонсон (Extractive distillation of *o*-xylenes from a petroleum fraction. Johnson Virgil A.) [Sinclair Refining Co.]. Пат. США 2721170, 18.10.55

Нефтяную фракцию, содержащую изомеры ксилола, подвергают фракционной перегонке при 154—165,5°; отбирают головную легкую фракцию с пределами т-ры кипения большей части изомеров ксилола, оставляют в остатке составные части, кипящие выше *о*-ксилола. Концентрат ксилолов направляют в паровой фазе при 149—160° в зону экстракционной контактной перегонки с селективным жидким органич. р-рителем, кипящим выше *о*-ксилола и нагретым до ~171—182°; отбирают в головной фракции рафинатную паровую фазу, содержащую *м*- и *п*-изомеры, а в остатке высококипящий ксилол и р-ритель; *о*-ксилол выделяют из фракции, богатой растворителем. З. В.

79147 П. Выделение нафталина. Браун, Шмидт (Recovery of naphthalene. Brown Russell H., Schmidt Walter D.) [Standard Oil Co.]. Пат. США 2727854, 20.12.55

Способ выделения нафталина (I), отличается тем, что нефтяную фракцию, содержащую I, алкилбензолы и нафтены, кипящие близко к т-ре кипения I, обрабатывают р-рителем, обладающим селективными свойствами в отношении ароматич. и нафтеновых углеводородов. Рафинат отделяют от экстракта, содержащего указанные углеводороды, которые из него и выделяются. «Нафталиновую фракцию» (НФ), кипящую в пределах 196—235°, отделяют дистилляцией от проэкстрагированных углеводородов. НФ подвергают каталитич. крекингу. Жидкие продукты крекинга дистилляцией отделяют от НФ. Для получения I высокой степени чистоты фракцию подвергают кристаллизации. НФ может выкипать в пределах 204—226°. Газойль, полученный после каталитич. крекинга, для выделения экстракта, содержащего I, обрабатывают жидкой SO_2; полученный экстракт подвергают дистилляции для выделения НФ с пределами кипения 196—235°; указанную фракцию крекируют при 427—593°, жидкие продукты крекинга перегоняют для получения фракции, близкой по т-ре кипения к I, который выкристаллизовывается из нее в чистом виде. Крекинг НФ можно проводить в присутствии силикоглиноземистого катализатора при 482°. Приведена схема процесса. Л. П.

79148 П. Тонкоизмельченная способная к диспергированию асфальтовая смесь и способ ее получения. Дей (Finely divided dispersible asphaltic composition and method of making the same. Day Edward J.) [Lukon, Inc.]. Пат. США 2714582, 2.08.55

Сухая асфальтовая смесь в виде тонкоизмельченного порошка, характеризующаяся самопроизвольной диспергируемостью в воде, имеет следующий состав (в вес. ч.): 100 ч. асфальтового материала, 3—25 ч. диспергирующего агента (ДА) из числа органич. сульфоновых к-т и их солей, солей сульфолигнина (СЛ), растворимых в воде мыл, полиоксиэтиленстеарата, тристеарата сорбиновой к-ты, сульфированных алифатич. спиртов и сульфированных алкилфеноксиэтанолов и 2—10 ч. защитного коллоида (ЗК). Смесь должна проходить через сито 300 меш. ДА может представлять собой смесь 0—25 ч. СЛ и 2 ч. растворимого в воде мыла. Приведены примерные составы смеси: а) 100 ч. асфальтового материала, 7 ч. ДА (состоящего из 8 ч. бентонита, 2 ч. Na-соли СЛ, 5 ч. резината Na), 2—10 ч. органич. ЗК; б) 100 ч. асфальтового материала, 3—25 ч. ДА (состоящей из 3 ч. бентонита, 0,25 ч. Na-соли СЛ и 2 ч. резината Na) и 2—10 ч. органич. ЗК. Для получения указанных составов асфальтовый материал предварительно измельчают до 100—150 меш, смешивают его с органич. ЗК и ДА из числа вышеуказанных и полученную смесь измельчают до 300—325 меш. Е. П.

79149 П. Битумные покрытия. Хардман (Bituminous covering material and method of making. Hardman Harley F.) [The Standard Oil Co.]. Пат. США 2721146, 18.10.55

Для получения битумного покрытия листовой абсорбирующий материал пропитывают одним битумом (Б), затем покрывают другим, более твердым Б. Вязкость первого Б при 20° превышает вязкость второго Б при той же т-ре на ≤ 500 *пуаз*. Г. М.

79150 П. Битумные композиции. Калиновский, Мак-Ларен (Asphalt compositions. Kalinowski Mathew L., MacLaren Frederick H.) [Standard Oil Co.]. Пат. США 2720466, 11.10.55

Предложена битумная композиция, в которую кроме парафинсодержащего битума входит 0,1—10% продукта конденсации ароматич. соединения, представляющего собой ароматич. углеводород, фенол или хлорированный парафин. Конденсацию проводят в присутствии катализатора Фриделя — Крафтса. Н. К.

79151 П. Глинистый раствор на масляной основе (Werkwijze voor het bereiden van een spoelvloeistof voor boortechniek, bestaande uit een water—in—olie—emulsie) [N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Голланд. пат. 76028, 15.10.54 [Chem. Abstrs., 1955, **49**, № 11, 7844 (англ.)]

Предлагается эмульсия (Э) 10—40 об.% воды в минер. масле (дизельном, топочном), сырой нефти, керосине, содержащая утяжелитель, желательно в тонкоизмельченном или порошкообразном виде, напр., глину, барит, специально обработанную смачиваемую маслом окись железа, селективно смачиваемые маслом сульфиды металлов (Fe, Zn, Pb и т. п.) и материалы, смачиваемые маслом в мелкораздробленном виде, напр., гематит. Э содержит окисленный битум в качестве вяжущего агента и эмульгатор, представляющий собой растворимую в масле соль высокомолекулярной органич. неароматич. карбоновой к-ты с 12—18 атомами С (I) (напр., лауриновой, пальмитиновой, стеариновой) лучше с одной и двумя двойными связями

XUM

(напр., олеиновой и особенно линолевой и линоленовой) и многовалентного металла (напр., 2- или 3-валентного) предпочтительно Mg. При добавлении к Э этих солей или соли I с щел. металлом или NH_4 и растворимого в воде сульфата, хлорида, бромида Mg, Ca, Al или Fe^{3+} получается in situ I и электролит, растворяющийся в водн. фазе. Особенно эффективны как эмульгатор смеси смоляных и жирных к-т, напр., Na-соль таллового масла. Тяжелые Э для бурения с равными или близкими плотностями масляной и водн. фаз получаются при добавлении достаточного кол-ва соли, напр., $CaCl_2$, в водн. фазу. М. Щ.

79152 П. Выделение сажи из газов. Вуд (Recovery of carbon black. Wood James Q.) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2719135, 27.09.55

Метод извлечения и сбора сажи из газов, отходящих из печей в произ-ве сажи, состоит в контактировании газового потока с твердым материалом, представляющим собой высушенные мелкие кусочки каучука и в последующем раздельном удалении этих кусочков с налипшей на них сажей и газов с уменьшенным содержанием сажи. Г. М.

79153 П. Производство сажи и синтез-газа (Production of carbon black and synthesis gas) [Godfrey L., Cabot Inc.]. Австрал. пат. 164754, 8.09.55

Предложен непрерывный процесс произ-ва сажи и синтез-газа для получения искусств. жидкого топлива, включающий подачу в камеру горения смежных потоков жидкого углеводорода, свободного от азота рециркулирующего газа и технически чистого кислорода. Т-ра р-ции поддерживается частичным сгоранием указанной смеси. Образуются сажа, синтез-газ и рециркулирующий газ, возвращаемый в процесс. Сажа отделяется от газообразных продуктов. И. Р.

79154 П. Извлечение ацетилена из газов диэтилфосфитом. Трементоцци (Solution of acetylene in diethyl phosphite. Trementozzi Quirino A.). Пат. США 2726206, 6.12.55

Патентуется композиция, представляющая собой р-р C_2H_2 в диэтилфосфите, и способ извлечения C_2H_2 из содержащих его газов путем обработки их диэтилфосфитом. С. Г.

79155 П. Газообразное топливо для двигателя. Уэрц (Gas engine fuel. Woertz Byron B.) [The Pure Oil Co.]. Пат. США 2727588, 20.12.55

Метод получения горючего углеводородного газа практически постоянного состава из смеси газов, поступающих после деметанизации и деэтанизации с бензиновой установки, состоит в том, что названная смесь контактируется с абсорбирующей средой в абсорбере таким образом, что абсорбирующая среда насыщается смесью газов в условиях равновесия. Абсорбирующая среда возвращается в абсорбер без регенерации, а из абсорбера удаляется горючий газ постоянного состава. Г. М.

79156 П. Моторное топливо со стабилизированной антидетонационной добавкой. Хилл (Stabilized fuel antiknock. Hill Eugene F.) [Ethyl Corp.]. Пат. США 2722477, 1.11.55

Предложены композиции моторных топлив со следующими добавками: 1) $Pb(C_2H_5)_4$ как основной антидетонатор, стабилизированный 2-аминодифениламином (I) в кол-ве 0,05—1,0 вес. ч. на 100 ч. $Pb(C_2H_5)_4$; 2) тот же состав с добавкой алифатич. кетона (К) в кол-ве 20—100 вес.% от I; 3) смесь $Pb(C_2H_5)_4$ и стабилизирующих добавок I и К, причем содержание I в добавке составляет 10—50 вес.%. В качестве кетона рекомендуется ацетон. Предложен также состав моторного топлива с добавкой 1,6 *мл* $Pb(C_2H_5)_4$ на 1 *л* и до 3,0 вес.% I от кол-ва $Pb(C_2H_5)_4$. Н. К.

79157 П. Смазочные составы (Lubricating compositions) [«Shell» Refining & Marketing Co. Ltd]. Австрал. пат. 166952, 1.03.56

Загущенные смазочные масла и консистентные смазки получают при смешении гидрогеля неорганич. коллоида со смазочным маслом и с таким кол-вом общего р-рителя для смазочного масла и воды, чтобы получить гомог. жидкую фазу при нагревании смеси, если нужно то под давлением. Смесь подвергают действию т-ры и давления для получения гомог. жидкой фазы, отгоняют воду и, если желательно, р-ритель, поддерживая в то же время жидкую фазу гомогенной. Г. М.

79158 П. Присадка к смазочным маслам. Массельман (Lubricating oil additive. Musselman John M.) [The Standard Oil Co.]. Канад. пат. 511892, 12.04.55

Продукт р-ции 15—44 вес. ч. P_2S_5 и 25—75 вес. ч. сложного эфира: гидрированного спермацетового масла, пальмового (бабасу) масла или дегры и 25—75 вес. ч. полиолефина: полипропилена, полибутилена с мол. в. 145—940 или их смеси (либо полимербензин, от которого отогнаны легкие фракции). Все взятые компоненты реагируют одновременно при 120—175° с образованием диспергируемой в масле добавки, улучшающей свойства минер. смазочного масла. Г. М.

79159 П. Стабилизация органических серусодержащих соединений. Татуайлер, Фишл, Сайферс (Stabilization of organic sulfur containing compounds. Tutwiler Thomas S., Fischl Fred B., Cyphers Elmer B.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2706177, 12.04.55

Для стабилизации осерненных органич. соединений (напр., полученных из органич. соединений обработкой элементарной S или сульфидами P), используемых главным образом как присадки к смазочным маслам, против выделения H_2S предлагается применение простых (главным образом алифатич.) эфиров общей ф-лы ROR, где R — углеводородные радикалы (содержащие от 2 до 20, лучше 2—10, атомов C), из которых хотя бы один имеет одну двойную связь (напр., винил, аллил). Подобные эфиры (напр., дифениловый, винилэтиловый, винилизобутиловый, винил-2-этилгексиловый, аллилэтиловый, аллилизоамиловый, аллилкрезиловый, фенилвиниловый, фенилаллиловый и т. п.) добавляются в качестве присадки в кол-ве 0,1—20%, чаще 1—10%, считая на S-содержащий материал, в стабилизируемый продукт при т-ре ~20°, иногда при нагревании до 177° в течение 0,5—5 или больше часов. В. Щ.

79160 П. Эмульсии алкилфенолов и способы их получения. Саливан (Alkyl phenol emulsions and process for preparing the same. Sullivan Robert D.) [Shell Development Co.]. Пат. США 2717880, 13.09.55

Для ингибитирования окисления смазочных материалов и других продуктов патентуется стабильная эмульсия алкилфенола (полиалкилфенола), напр., 2,6-дитретичн. бутил-4-метил-фенола (I). Алкилфенол диспергируют в водн. дисперсионной среде в присутствии 0,5—20 вес.% (на алкилфенол) эмульгирующего агента и 0,5—15% хотя бы одного не растворимого в воде в-ва, сплавляющегося при нагревании и представляющего собой микрокристаллич. парафин или высокомолекулярные полимеры стирола, стиролбутадиена, этилена и изобутилена. Масляно-водн. эмульсию образует также алкилфенол, напр. I, с добавлением перечисленных в-в в вышеуказанных количествах. Е. П.

79161 П. Консистентные смазки. Парри, Маттьюс (Lubricating greases. Parry G. A., Matthews J. B.) [Shell Refining & Marketing Co., Ltd]. Англ. пат. 718391, 10.11.54 [Fuel Abstrs, 1955, **17**, № 4, 76 (англ.)]

Предложен способ произ-ва консистентных смазок, заключающийся в нагревании смеси смазочного масла, мыла щел. или щел.-зем. металла и неорганич. нитрата до т-ры выше той, при которой смесь приобретает структуру смаз-

XUM

ки, и последующего охлаждения смеси, для получения такой структуры. В. К.

См. также: Происхождение нефти 77908, 77909. Номенклатура нефтехимич. соед. 78020—78022. Св-ва нефтепрод. 77907, 78063, 78347, 80419, 80446, 80452. Анализ газов 78948. Сероочистка газов 78620, 78637. Катализаторы нефтепереработки 77645. Синтет. масла и смазки 78329, 79552, 79553. Горение углеводородов (в двигателях) 77615—77623. К.-и. приборы в нефтепераб. 80404, 80405, 80407. Применение нефтепрод. 78800

ПРОМЫШЛЕННЫЙ ОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ

79162. Промышленная органическая химия. Способы введения сульфогрупп. Новые методы синтеза виниловых соединений и их химические свойства. Успехи синтеза на базе жирных кислот. Некоторые новые особенности органических реакций. Ода (有機工業化學. 直接及び間接にスルフォン基を導入する新しい諸法. ビニル化合物の新合成法及びその化學的擧動. 油脂脂肪酸を原料とする合成化學の進歩, 新規性のある有機化學反應. ラジカル反應.小田良平), 化學, Kагаку, Chemistry (Japan) 1955, **10**, № 4, 11—14; № 5, 9—13; № 6, 8—11; № 7, 11—15 (япон.)

Обзор за 1954 г. Б. Ф.

79163. Промышленная органическая химия. Реакции, протекающие по радикальному механизму. Ода (有機工業化學. ラジカル反應. 小田良平), 化學, Kагаку, Chemistry (Japan), 1955, **10**, № 8, 11—14; № 9, 710; № 10, 18—23; 1956, **11**, № 5, 326—329 (япон.)

Обзор. за 1954 г. Б. Ф.

79164. Промышленная органическая химия. Реакции конденсации и реакции обменной конденсации. Ода (有機工業化學, 連結反應及び交換連結反應. 小田良平), 化學, Kагаку, Chemistry (Japan), 1955, **10**, № 11, 11—16; № 12, 13—17; 1956, **11**, № 1, 15—18 (япон.)

Обзор. Библ. 3 назв. Б. Ф.

79165. Синтезы на основе нефтепродуктов. Эглов (Productos petroquímicos. Egloff Gustav), Scientia (Valparaíso), 1955, **22**, № 2, 70—91 (исп.)

Краткий обзор синтезов, осуществляемых на основе продуктов, получаемых из нефти. И. Г.

79166. Получение бутадиена из *н*-бутана и *н*-бутиленов. Литвин О. Б., Фридштейн И. Л., Хим. пром-сть, 1955, № 8, 486—494

Обзор способов получения бутадиена каталитич. дегидрированием *н*-бутана (**I**) и *н*-бутиленов. Приведены схемы дегидрирования **I** в трубчатом реакторе на движущемся катализаторе или неподвижном, а также схемы процесса дегидрирования *н*-бутиленов и первичного разделения газов; схема каталитич. батареи в одностадийном процессе дегидрирования **I**. Библ. 76 назв. И. Г.

79167. Гидратация этилена и пропилена.—(Hydration of ethylene and propylene.—), Oil in Canada, 1955, **7**, № 17, 34—36, 38, 40 (англ.)

Описаны методы промышленной гидратации C_2H_4 и пропилена, принятые в Англии и США для получения этилового и изопропилового спиртов, а именно, способ синтеза этих спиртов в жидкой фазе и метод прямой гидратации в паровой фазе. Жидкофазный метод основан на присоединении H_2SO_4 к олефину с образованием соответствующих сернокислых эфиров и последующем гидролизе их при нагревании после разбавления H_2SO_4. Приведены условия, способствующие абсорбции олефинов H_2SO_4 и гидролиза их сернокислых эфиров: конц-ия H_2SO_4, т-ра и давление; в частности, указано, что поглощение C_2H_4 лишь конц. H_2SO_4, пропилена 85%-ной H_2SO_4 и бутилена уже 65%-ной H_2SO_4 позволяет осуществить разделение смесей олефинов. Описан процесс прямой парофазной гидратации олефинов с применением H_3PO_4 (на носителе) и промотированной окиси W в качестве катализаторов. Указано применение получаемого C_2H_5OH для синтеза CH_3CHO и $CH_3COOC_2H_5$ и в качестве составной части антифриза, а также применение *изо*-C_3H_7OH для получения ацетона и в качестве сырья при произ-ве фенола через кумол. Приведены статистич. данные о выработке и использовании полученных спиртов в США. В. У.

79168. Опыты получения аллилового спирта в полупромышленном масштабе. Экштейн, Надольский (Próby póltechniczne otrzymywania alkoholu alliIowego. Eckstein Z., Nadolski J.), Przem. chem., 1955, **11**, № 7, 371—375 (польск.; рез. русс., англ.)

Разработан полупромышленный способ получения аллилового спирта (**I**) из 75%-ного глицерина и 80,4%-ного р-ра технич. муравьиной к-ты, основанный на термич. разложении муравьинокислого моноэфира глицерина. Получают 70,9—72,8%-ный р-р **I** со средним выходом 59—60,5% (в случае применения аппаратуры из Al). Содержание **I** в продукте определяют бромометрически, применяя азеотропно кипящий водн. р-р HBr. A. Roniewicz

79169. Винилирование спиртов при нормальном давлении. Михантьев Б. И., Тарасова А. В., Тр. Воронежск. ун-та, 1956, **42**, № 2, 55

Спирты, кипящие при т-ре $> 150°$, легко реагируют с C_2H_2 при обычном давлении. Через 5—10%-ный р-р KOH в спирте при перемешивании непрерывно пропускают C_2H_2 (в 4—5 раз больше теоретически необходимого кол-ва). Наилучший выход получают при т-ре, равной т-ре кипения получаемого эфира. Р-ция протекает в жидкогазовой фазе. Виниловый эфир в небольшом кол-ве реагирует со спиртом, при этом образуется ацеталь, который также может образоваться в фазе C_2H_2—спирт. Разгонку реакционной смеси ведут в вакууме. Выход простого винилового эфира до 90%, ацеталя 1—3%. Винилирование при нормальном давлении не требует спец. оборудования, но протекает в 10—15 раз медленнее, чем под давлением. Способ можно применять для винилирования одноатомных спиртов и других соединений, содержащих OH-группу. И. Г.

79170. Получение кислот и ангидридов из нефти. Хатч (Acids and anhydrides from petroleum. Hatch Lewis F.), Petrol. Refiner, 1955, **34**, № 10, 121—124 (англ.)

Краткое описание произ-ва к-т, их ангидридов и других сопутствующих продуктов, получаемых при окислении алифатич. (пропана, бутана и жидких парафиновых) углеводородов, нафтенов и ароматич. (бензола, алкилбензолов и нафталина) углеводородов нефти. Приведены технологич. схема произ-ва CH_3COOH окислением бутана, распределение по составу алифатич. к-т, содержащихся в венесуэльской нефти, подвергнутой крекингу, а также данные о выработке в 1950—1954 гг. и использовании для различных целей в США фумаровой к-ты и малеинового ангидрида. В. У.

79171. Четыре способа получения уксусного ангидрида. Шервуд (Acetic anhydride — four times a petrochemical. Sherwood Peter W.), Petrol. Engr., 1954, **26**, № 9, C—31—C—34, C—36, C—38, C—40 (англ.)

Обзор промышленных методов получения уксусного ангидрида. Библ. 10 назв. Е. П.

79172. О некоторых реакциях тиогликолевой кислоты и тиогликолятов. Бёсс (Über einige Reaktionen von Thioglykolsäure und Thioglykolaten. Böß Julius), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1956, **82**, № 12, 335—336; № 13, 362—363 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Для изучения р-ций тиогликолевой к-ты (**I**) проведен ряд опытов с различными реагентами. Для исследований применялись 80%-ная **I** и р-ры NH_4-соли **I** с добавлением Na_2SO_3 и без него. Наиболее характерной оказалась р-ция с Fe-солями и нитропруссидом Na. Составлена таблица

ХИМ

действия различных реагентов на **I** и тиогликоляты.

В. У.

79173. Опыты этерификации в присутствии ионообменников как катализаторов. Фалль, Коман, Шнайдер (Próby estryfikacji wobec wymieniaczy jonowych stosowanych jako katalizatory. Komunikat wstępny. Fall U., Kohman Z., Sznajder J.), Przem. chem., 1955, **11**, № 6, 294 (польск.)

Изучалась этерификация *н*-C_4H_9OH и *изо*-C_4H_9OH уксусной к-той в присутствии следующих ионообменников (И): эскарбо (**I**), КР 38 (**II**), вофатит (**III**) и вофатит Р (**IV**). Установлено, что при использовании **II**, **III** и **IV** выход эфира достигает 99,5%. И можно употреблять без регенерации в 10 опытах, р-ция продолжается 4 часа. **I** употребляли в кол-ве 25% от веса CH_3COOH, а **II**, **III** и **IV** в кол-ве 5—16%. Каталитич. активность **I**, **II**, **III**, **IV** и **V** прямо пропорциональна их ионообменной способности, но не зависит ни от поверхности И, ни от содержания S в нем. Необходимо присутствие в И воды в кол-ве 10—25%.

W. Tuszko

79174. Цианистый водород. Часть II. Акрилаты, метакрилаты и адипонитрил. Шервуд (Hydrogen cyanide. Part 2. Acrylates, methacrylates and adiponitrile. Sherwood Peter W.), Petrol. Process., 1954, **9**, № 4, 548—553 (англ.)

Описана принятая на одном из з-дов США технология произ-ва метилакрилата (**I**) и акриловой к-ты и дан обзор литературы (в том числе и патентной) по получению метакрилатов из ацетона и HCN и адиподинитрила из бутадиена и HCN. Исходные в-ва для получения **I** — этиленциангидрин, 85%-ный водн. метанол (**II**) и 70—80%-ная H_2SO_4 в соотношении 1 : 2 : 2; рабочая т-ра 150°. Реакционная аппаратура — куб с внутренней Pb-облицовкой, куда поступают пары **II**, над ним колонна (с кислотоупорной внутренней оболочкой и кольцами Рашига), в верхнюю часть которой поступают этиленциангидрин и H_2SO_4, и дефлегматор (с Pb-змеевиком в нижней кислотостойкой части), где продукт р-ции (погон **I** с примесью **II**, $(CH_3)_2O$, CH_2O и др.) охлаждается до 80°. Очистку **I** производят в отпарной колонне водой (75°) с добавкой 0,1% метиленового голубого (ингибитор полимеризации), причем погон поступает в куб с т-рой 95°, а вода — в верхнюю часть колонны. Из куба отводится 3—5%-ный водн. **II**, а пары из колонны конденсируются в медном дефлегматоре (55°) с образованием двух слоев, из которых органич. содержит 75% **I** (93—94%-ной конц-ии). После отмывки **II** холодной водой неочищ. **I** направляют в сборный чан. Парообразные продукты в дефлегматоре содержат остаток **I** с примесью **II**, $(CH_3)_2O$ и воды. После конденсации (кроме $(CH_3)_2O$) **II** вымывают холодной водой и очищ. **I** также направляют в вышеуказанный сборный чан, откуда неочищ. **I** поступает на дистилляцию. Свободную акриловую к-ту получают гидролизом этиленциангидрина 78%-ной H_2SO_4 при одновременном пропускании через реактор острого пара; реактор —с Pb- или стеклянной внутренней облицовкой, рабочая т-ра 175°. Кон-ция конденсата обычно $\leqslant$50%; выход 85% (теор.). Часть I см. РЖХим, 1956, 10671.

Я. К.

79175. Производство и применение акрилатов. Ридл (Acrylates: their manufacture and uses. Riddle E. H.), Canad. Chem. Process., 1954, **38**, № 2, 44, 46, 48, 50 (англ.)

Популярная статья.

Я. Р.

79176. 2,2-диметил-4-оксиметилдиоксолан-1, 3 — новый растворитель. Тёйбер (2-Dimethyl-1,4-oxymethyl-1,3-dioxolan, ein neues Lösungsmittel. Teuber Wolfgang) Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1955, **81**, № 16; Pharmazie, 1956, **11**, № 1, 49—50 (нем.)

2,2-Диметил-4-оксиметилдиоксолан-1,3,$CH_2OC(CH_3)_2OC$-HCH_2OH (при обычной т-ре бесцветная прозрачная нейтр. жидкость, т. кип. 82—83°/10—11 *мм*, 106°/31 *мм*, 182°//760 *мм*,$n^{25}D$ 1,4383, $d^{20}{}_4$ 1,064, коэфф. парообразования ~660 (коэфф. для эфира—1), т. воспл.~90°, вязкость при 20°11 *спуаз*) запатентован под названием солькеталь как р-ритель. Он совместим в любых соотношениях с водой, а также со спиртами, эфирами, бензольными углеводородами, хлоруглеводородами и другими органич. р-рителями. Благодаря его невоспламеняемости при т-ре ~20°, он менее опасен (по сравнению с другими р-рителями, в пожарном отношении и в отношении взрыва его паров), а благодаря низкому давлению последних, его потери вследствие испарения незначительны, а рекуперация его не представляет затруднений. Лишенный запаха и вкуса он особенно применим в фармацевтич. и косметич. пром-сти. Он обладает гермицидными свойствами, весьма мало токсичен, а при подкожных или внутривенных инъекциях токсичная доза его почти та же, что и этилового спирта. У морских свинок, в течение 3 недель подвергавшихся ежедневно по 1 часу действию аэрозоля солькеталя, после вскрытия не обнаружено никаких явлений воспаления слизистой дыхательных путей и никаких повреждений паренхиматозных органов. Он хорошо растворяет террамицин, стрептомицин, пенициллин, сульфатиазол, сульфанилид, сульфацетамид, а также натуральные и синтетич. эфирные масла. Наряду с солькеталем выпускается и менее чистый продукт под названием имнулит, который применим в качестве р-рителя природных и синтетич. смол, восков и пластификаторов, причем в жидком состоянии эти продукты совместимы с имнулитом в любых соотношениях, а в твердом состоянии их растворимость составляет 10—15%. Имнулит не действует на резину и может применяться для мытья резиновых изделий. Он применим для получения аэрозолей дезодорантов, противостарителей, шампуней и дезинфицирующих средств, для изготовления малярных красок и протрав, а также средств ухода за полами, мебелью и кожей, для удаления пятен и чистки оконных стекол.

Я. К.

79177 К. Производство метакрилатов и производных метакриловой кислоты. Крепушка (Metakrilátok és metákrilszármazékok előállitása. Krepuska János. Budapest, 1955, 87 l., 18 Ft) (венг.)

79178 Д. Исследование окислов азота, выделяющихся при окислении замещенных толуолов разбавленной азотной кислотой. Рязанцев М. Д. Автореф. дисс. канд. техн. н., Всес. н.-и. хим.-фармацевт. ин-т, М., 1956

79179 П. Способ каталитического восстановления. Урусибара, Накадзима, Вата, Оки (接觸還元法漆原義之，中馬操，和田俊洋，大木道則). Япон. пат. 3064, 9.05.55

Разработан способ приготовления нового катализатора (К) восстановления, представляющего собой порошок Ni в щел. р-ре. Предлагаемый способ восстановления имеет большие преимущества, благодаря простоте приготовления К. Порошок Ni, полученный действием Zn, Mg или Al на водн. р-ры Ni-солей, обрабатывают р-ром щелочи и применяют в присутствии или в отсутствие щелочи для восстановления различных органич. в-в. Присоединение H_2 легко происходит при обычных т-ре и давлении. К горячему р-ру 0,15 *г* $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ в 50 *мл* воды при перемешивании постепенно прибавляют Zn-пыль до исчезновения окраски $NiCl_2$, осадок Ni промывают водой, затем погружают в 50 *мл* 10%-ного KOH и нагревают 1,5 часа на водяной бане; после промывания водой до нейтр. р-ции и промывания спиртом полученный К прибавляют к р-ру 50 *мг* эстрона в 50 *мл* спирта; при встряхивании с H_2 в течение 13 час. при обычных т-ре и давлении получают эстрадиол с колич. выходом. Добавляя полученный аналогичным образом К к р-ру 300 *мг* холестенона (**I**) в 30 *мл* спирта и встряхивая 2 часа с H_2, получают холестерин (**II**). К 5 *г* Zn-пыли в 2—3 *мл* воды при нагревании до 80—

90° и перемешивании прибавляют горячий р-р 2 *г* $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ в 10 *мл* воды, немедленно отфильтровывают осадок, промывают горячей дистилл. водой и быстро погружают в 100 *мл* 10%-ного NaOH, промывают теплой водой 20—30 мин., декантируют, многократно промывают горячей дистилл. водой и, наконец, спиртом; полученный К прибавляют к р-ру 0,3 *г* **I** в спирте; при встряхивании с H_2 восстановление в **II** заканчивается через 10 мин. Нагревают смесь $Ni(HCO_2)_2 \cdot 2H_2O$ с парафином до 250°, отмывают парафин; образующийся мелкий порошок Ni вносят в 10%-ный р-р NaOH, прибавляют 0,15 *г* **I** и выдерживают при 80—100° 1 час, заканчивают восстановление, пропуская 20 мин. H_2 при обычных т-ре и давлении получают **II** с колич. выходом. Порошок Ni, полученный восстановлением NiO при нагревании в токе H_2, нагревают 1 час с 10%-ным NaOH при 80—100°, прибавляют спирт. р-р **I** и пропускают H_2 при т-ре ~20°, при этом получают **II**. К 10 *г* Zn-пыли в 3—4 *мл* воды при нагревании до 100° и сильном перемешивании прибавляют горячий р-р 4,04 *г* $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ в 10 *мл* воды, осадок немедленно отфильтровывают и помещают в 160 *мл* 10%-ного NaOH, нагревают 15—20 мин. на водяной бане при 50—60°, затем многократно промывают горячей дистилл. водой. С полученным К в спирт. р-рах были восстановлены: циклогексанон — в циклогексанол; ацетофенон — в метилфенилкарбинол; ацетон в *изо*-C_3H_7OH; бензофенон — в бензгидрол; C_6H_5CHO в $C_6H_5CH_2OH$, этиловый эфир коричной к-ты — в этиловый эфир гидрокоричной к-ты; циклогексен — в циклогексан; циклогексаноноксим — в циклогексиламин; бензонитрил — в бензиламин и дибензиламин; адиподинитрил в гексаметилендиамин; хинолин — в тетрагидро-хинолин; нитробензол — в анилин; *о*-нитротолуол — в *о*-толуидин; *п*-нитротолуол в *п*-толуидин, пропаргиловый спирт — в *н*-C_3H_7OH; гексадииндиол — гександиол; коричнокислый Na — в гидрокоричнокислый Na. В. К.

79180 П. Получение углеводородов из окиси углерода и воды в присутствии молибдитовых катализаторов. Фосетт (Conversion of carbon monoxide and water to hydrocarbons in the presence of metal molybdite catalysts. Fawcett Frank S.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2714583, 02.08.55

Твердые при нормальных условиях углеводороды получают р-цией CO с водой при 125—350° и давл. ≥ 200 *ат* в присутствии металлич. солей к-т общей ф-лы H_2MO_n, где M—Mo или W, *n*-2—3. Ионы металла, являющегося катионом в применяемой соли, при р-ции с водн. р-ром NH_3 должны образовывать окись или гидроокись металла, растворимую в избытке водн. NH_3 или в воде. Ю. Г.

79181 П. Димеризация ненасыщенных углеводородов. Циглер, Геллерт (Dimerization of unsaturated hydrocarbons. Ziegler Karl, Gellert Hans Georg). Пат. США 2695327, 23.11.54

Метод димеризации ненасыщ. углеводородов с прямой цепью, содержащей >2 атомов C, заключается в нагревании этих углеводородов при 80—250° в присутствии активатора процесса димеризации, имеющего общую ф-лу $M(R)_n$, где M — атом металла (Be, Al, Ga или In), R — по крайней мере один заместитель, представляющий собой H, 1-валентные насыщ. алифатич. углеводородные радикалы или 1-валентные ароматич. радикалы, *n* — валентность металла. И. Ш.

79182 П. Способ димеризации олефинов или их смесей. Циглер, Цозель (Verfahren zur Dimerisation von Olefinen bzw. olefinischen gemischen. Ziegler Karl, Zosel Kurt). Пат. ФРГ 925291, 17.03.55

Доп. к пат. ФРГ 878560 (см. РЖХим, 1956 30676). Олефины, содержащие ≥ 2 атомов C, особенно α-олефины, димеризуют в присутствии катализаторов полимеризации, указанных в пат. ФРГ 878560. Димеризацию проводят в среде р-рителя или непрерывным способом, при 250—350° (лучше 250—300°). Для проведения димеризации требуется лишь небольшое давление, скорость димеризации высока, димер получают с хорошим выходом. Из бутилена получают 1-этил-1-бутилэтилен. Н. А.

79183 П. Очистка олефинов полимеризацией (в производстве синтетических спиртов). Арчибалд, Моттерн (Purification of olefins by polymerization in an alcohol process. Archibald Francis M., Mottern Henry O.) [Standard Oil Development Co.]. Канад пат. 513183, 24.05.55

Способ касается выделения нормальных моноолефинов из их смесей с третичными моноолефинами и полиолефинами и превращения их во вторичные алифатич. насыщ. спирты и состоит в том, что смесь олефинов обрабатывают разб. минер. к-той, напр. серной к-той, содержащей 62—70 вес.% H_2SO_4, в результате чего бо́льшая часть третичных моноолефинов и полиолефинов полимеризуется. Остаток после отделения полимеров и к-ты пропускают над твердым катализатором полимеризации (H_3PO_4 на инертном носителе) для полимеризации остаточных третичных моноолефинов и полиолефинов и после отделения второй партии полимеров и катализатора остаток, состоящий из нормальных моноолефинов, обрабатывают конц. минер. к-той, напр. серной к-той, содержащей 83—92 вес.% H_2SO_4, и гидролизуют. Этим путем получают, в частности, *втор*-C_4H_9OH соответствующей обработкой смеси, состоящей из *н*-бутиленов, изобутилена и бутадиена; *втор*-$C_5H_{11}OH$ получают обработкой смеси, состоящей из *н*-пентена и пентадиена. Я. К.

79184 П. Дегидрирование бутиленов. Грин (Dehydrogenating butylenes. Green Arthur D.) [Standard Oil Development Co.]. Канад. пат. 509316, 18.01.55

Способ дегидрирования бутиленов (**I**) состоит в нагревании **I** до т-ры (~593°) ниже т-ры их активного дегидрирования; пар перегревают отдельно выше последней т-ры, после чего **I** и перегретый пар вводят в необогреваемую реакционную зону в таких соотношениях, что **I** нагревается до т-ры активного гидрирования. В этих условиях смесь **I** и пара пропускают через реакционную зону над катализатором, в основном состоящим из MgO и в меньшей части — из окислов Fe, Cu и K. **I** находится в реакционной зоне в течение очень короткого времени (напр., 0,01—0,1 сек.), после чего из нее выводят продукты р-ции, быстро охлаждают их ниже т-ры р-ции и выделяют полученный бутадиен. В частности указано нагревание **I** до т-ры ~595°, а пара до т-ры ~985—1095° и смешение их в реакционной зоне в соотношении 12 молей пара на 1 моль **I**. Приведена технологич. схема. В. У.

79185 П. Усовершенствование способа использования смесей ацетилена и этилена. Миллард (Perfectionnements à l'utilisation des mélanges d'acétylène et d'éthyléne. Millard Ernest H., Jr). Франц. пат. 1078743, 23.11.54 [Chimie et industrie, 1955, **74**, № 5, 981 (франц.)]

Смесь C_2H_2 и C_2H_4 пропускают вместе с HCl через реакционную зону, заполненную катализатором (активированный уголь, пропитанный $ZnCl_2$) при 140—200°. Из продуктов р-ции выделяют C_2H_5Cl, из оставшихся газов, обогащенных C_2H_2, выделяют C_2H_2. С. Г.

79186 П. Метод получения хлорированных алифатических углеводородов. Хенниг, Бандтель (Verfahren zur Herstellung von Chlorverbindungen aliphatischer Kohlenwasserstoffe. Hennig Bruno, Bandtel Otto) [VEB Elektrochemisches Kombinat Bitterfeld]. Пат. ГДР 4719, 9.09.54

Хлорированные алифатич. углеводороды (УВ) получают пропусканием смеси, состоящей из алифатич. УВ (или уже хлорированного УВ) и Cl_2, а также в смеси с инертными газами при т-ре ~250—600° над солями слабоосновных металлов (Al, Fe, Mg, Cr, Cu, Ga, Zn, Co, Ni и т. д.) и O-содержащих минер. к-т (H_3PO_4; H_2SiO_3; H_3AsO_4; H_2WO_4; H_2MoO_4 и др.). Эти соли имеют продолжительную каталитич. активность при 400—500°. 1600 *г* безводн. $AlCl_3$

ХИМ

и 1000 *г* $FeCl_3$ растворяют в воде и смешивают с водн. р-ром 8,5 *кг* $Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O$, осадок промывают водой, отсасывают, формуют и сушат при 200°. Над 1 *л* этого катализатора (К) при 450° пропускают 1000 *г* $(Cl_2CH)_2$ (**I**) и 280 *г* Cl_2 в 1 час. Продукт хлорирования после охлаждения конденсируют, а HCl-газ улавливают водой. Неочищ. продукт содержит (в %); дихлорэтилена 1, трихлорэтилена 18, перхлорэтилена 78, исходного **I** и высокохлорированных УВ 3. Выход хлорированного этилена 95%. В случае применения на 1 моль **I** >2 молей Cl_2 получают весьма чистый C_2Cl_6. Аналогично готовят К из 800 *г* $CrCl_3 \cdot 6H_2O$, 500 *г* безводн. $FeCl_3$ и рассчитанного кол-ва насыщ. р-ра Na_3PO_4; при хлорировании 1,2-дихлорэтана (200 *г* на 1 *л* К в 1 час, 420°, 265 *г* Cl_2 в 1 час) получаемый продукт содержит (в %): винилхлорида 3, дихлорэтилена 25, трихлорэтилена 28, перхлорэтилена 42 и высококипящих хлорированных УВ 2. С катализатором, приготовленным из 800 *г* безводн. $AlCl_3$, 500 *г* безводн. $FeCl_3$ и рассчитанного кол-ва конц. р-ра Na_3AsO_4, хлорируют винилхлорид (36 *л* на 1 *л* К в 1 час, 400°, 30 *л* Cl_2 в 1 час.) Неочищ. продукт содержит (в %): дихлорэтилена 65, трихлорэтилена 6, перхлорэтилена 27, высококипящих хлорированных УВ 2. Ж. Л.

79187 П. Производство хлоралканов. Терман, Даунинг (Production of chlorinated aliphatic compounds. Thurman Peter J., Downing John) [Camille Dreyfus]. Канад. пат. 515945, 23.08.55

Ациклические трихлоруглеводороды, в которых 2 атома Cl находятся при одном атоме С, а третий атом Cl при соседнем атоме С (напр., 1,1,2-трихлорэтан) получают р-цией дихлоруглеводородов, в которых атомы Cl находятся при соседних атомах С (напр., 1,2-дихлорэтана) с Cl_2 в присутствии 1—5% (считая на исходный дихлорид) хлорида фосфора (напр., PCl_5) при 70—120° (предпочтительно 80—105°) и атмосферном давлении. Л. Г.

79188 П. Галоидирование. Мак-Би (Halogenation. McBee Earl T.) [Purdue Research Foundation.]. Канад. пат. 516572, 13.09.55

1,1,1-Тригалоидалканы, содержащие 2—3 атома С и $\geqslant 2$ атомов F, в частности CF_3CH_3, CF_2ClCH_3 и $CF_3CH_2CH_3$ (**I**), реагируя в газовой фазе с галоидом (Cl_2 или Br_2) в течение 2,7—30 сек. при 365—400° и объемных соотношениях галоидалкан: галоид от 0,8 : 1 до соотношений, существующих в насыщ. р-ре галоида в галоидалкане при 45°, образуют продукты замещения Н на соответствующий галоид. CF_3 или CF_2ClCH_3 пропускают через жидкий Br_2 со скоростью 6 *л* в 1 час, смесь паров пропускают в реактор из инертного материала при 400° и времени контакта 20—30 сек; получают смесь моно- и дибромзамещ. фторалканов. **I** нагревают с Cl_2 в паровой фазе в отсутствие воды в реакторе из инертного материала при 365—390°, объемное соотношение Cl_2 : **I** $= \sim 0,8 : 1$, время контакта 2,7 сек. Л. Г.

79189 П. Производство фторхлоруглеродов. Вульф (Manufacture of chlorofluorocarbons. Woolf Cyril) [Allied Chemical & Dye Corp.]. Пат. США 2714618, 2.08.55

В реакционную зону, нагретую до $\sim$300—600° и содержащую уголь, активированный ZrF_4, (катализатор), вводят в газовой фазе $Cl_2C{=}CCl_2$, HF и Cl_2, в кол-вах, необходимых для образования FCl_2CCCl_2F, который образуется с почти колич. выходом. Л. Г.

79190 П. Получение фторсодержащих соединений. Фарлоу, Мьюттертис (Preparation of fluorine-containing compounds. Farlow Wendell Mark, Muetterties Earl Leonard) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2725410, 29.11.55

Фторуглероды получают нагреванием С при т-ре $\geqslant 1500°$ с в-вом, содержащим С, F и по крайней мере еще один элемент (H,Cl, Br), причем атомарное соотношение F к другим элементам (кроме С), входящим в это в-во, должно быть $\geqslant 1:1$. Дана аппаратурная схема. Л. Г.

79191 П. Производство фторэтиленов. Джонстон (Production of fluoroethylenes. Johnston Howard) [Dow Chemical Co.]. Пат. США 2722558, 1.11.55

Cl_2 и CH_3CHF_2 пропускают в молярном соотношении 1 : 1—3,5 : 1 через зону р-ции при 500—700° с такой скоростью, чтобы время контакта было $\geqslant 0,1$ сек.; образуются $CH_2{=}CF_2$, $CHCl{=}CF_2$ и $Cl_2C{=}CF_2$. Б. Д.

79192 П. Производство фторолефинов. Лайтант, Миллер (Production of fluoroolefinic compounds. Litant Irving, Miller Charles B.) [Allied Chemical & Dye Corp.). Пат. США 2723296, 8.11.55

Дифторолефины получают р-цией (в газовой фазе) 1 моля 1,1-дифторэтана с 1,2—2,6 молями Cl_2 при 550—700° в присутствии CCl_2F_2. Л. Г.

79193 П. Производство фторуглеродов при высоких температурах. Фарлоу, Мьюттертис (Fluorocarbon production at high temperatures. Farlow Mark W., Muetterties Earl L.) [E. I. du Pont de Nemours & Co.]. Пат. США 2722559, 01.11.55

Фторуглероды получают р-цией углерода с неорганич. оксифторидом, содержащим 3 элемента, при т-ре $\geqslant 900°$. Б. Д.

79194 П. Способ обезвоживания низших ненасыщенных алифатических карбинолов азеотропной перегонкой. Лоренц, Зодоман (Verfahren zur Entwässerung niederer ungesättigter aliphatischer Carbinole durch azeotrope Destillation. Lorenz Alfred, Sodomann Heinrich) [VEB Chemische Werke Buna.]. Пат. ГДР 9322, 19.03.55

Для обезвоживания низших ненасыщ. алифатич. карбинолов [преимущественно, пропаргилового спирта (**I**)] путем азеотропной перегонки применяют вспомогательную жидкость (ВЖ), кипящую при 77—80° и состоящую из смеси 25—75% C_6H_6 и 75—25% этилацетата, после чего обезвоженный спирт перегоняют. 1000 *г* азеотропа из 55% воды и 45% **I** смешивают с ВЖ (смесь 50% C_6H_6 и 50% этилацетата): сначала при $\sim$69° отгоняют тройной азеотроп из 7,6% воды, 92,2% ВЖ и 0,2% **I**. Этот азеотроп разделяют отстаиванием на органич. слой, возвращаемый в ректификационную колонну, и водн. фазу, содержащую 98% воды, 2% ВЖ и $<0,1\%$ **I**. По окончании отгонки этого азеотропа т-ра быстро поднимается до 77°, когда в кубе остается безводн. смесь **I**, C_6H_6 и этилацетата; дальнейшей перегонкой этой смеси выделяют **I** с т. кип. 115°/1 *ат* с содержанием $<0,1\%$ воды; ВЖ возвращают в ректификационную колонну. Описана аналогичная перегонка смеси 72% аллилового спирта с 28% воды, а также смеси 45% **I** с 55% воды. В. У.

79195 П. Способ получения высших спиртов. Рёлен (Verfahren zur Herstellung hochmolecularer Alkohole. Roelen Otto) [Chemische Verwertungsgesellschaft Oberhausen m.b.H]. Пат. ФРГ 923009, 31.01.55

Высшие спирты, содержащие $\geqslant 6$ атомов С, получают конденсацией смеси алифатич. оксосоединений в присутствии основных средств и последующим гидрированием продуктов конденсации, причем в качестве исходной применяют смесь продуктов, полученную каталитич. присоединением водяного газа к ненасыщ. (в особенности, содержащим олефины) углеводородам, содержащим большое кол-во парафинов. Получаемые продукты можно применять в качестве пластификаторов, смазочных материалов, гидравлич. жидкостей, а также для получения сульфированных моющих и смачивающих средств. 5 *л* фракции с т. кип. 150—230°, полученной гидрированием СО и содержащей 50% олефинов, обрабатывают водяным газом при 120°/180 *атм* в присутствии смешанного Со-катализатора. Продукты р-ции смешивают с р-ром 100 *г* Na в 2 *л* CH_3OH (экзотермич. р-ция). Продукты конденсации промывают большим кол-вом воды и удаляют катализатор; их константы: d_4^{20} 0,825, $n^{20}D$ 1,4462, гидроксильное число 87, число нейтр-ции 3. Затем их гидрируют

2 часа при 140°/150 *ати* в присутствии смешанного Co-катализатора, удаляют катализатор, промывают разб. HNO_3 и водой, отгоняют парафиновые углеводороды и получают 1580 *мл* масла (d_4^{20} 0,868, $n^{20}D$ 1,4592, гидроксильное число 256, число нейтр-ции O, вязкость при 30° 9,01°E, при 50° 3,60°E, высота полюса вязкости 2,34, точка помутнения —40°, точка затвердевания —43°), являющегося пригодным для смазки холодильных машин. В. У.

79196 П. Способ получения триметилольных соединений, содержащих не менее пяти атомов углерода. Рихтер (Verfahren zur Herstellung von Trimethyloverbindungen mit mindestens 5 Kohlenstoff-Atomen. Richter Robert) [Deutsche Gold-und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler]. Пат. ФРГ 930387, 14.07.55

Способ дает высокие выходы чистых продуктов и состоит в щел. конденсации альдегидов, содержащих ≤3 атомов C, предпочтительно с 3 молями CH_2O в водн. среде при т-ре <0°, предпочтительно при т-ре от —5 до —10°, с последующим завершением р-ции непродолжительным нагреванием при 60° и обработкой смеси при этой же т-ре к-той для нейтр-ции щел. агента. В смесь 1172 *г* 30%-ного р-ра CH_2O и 1500 *мл* воды вводят в течение 3 час. при —5° и непрерывном перемешивании 930 *г* 24,4%-ного C_2H_5CHO и 150 *г* $Ca(OH)_2$, перемешивают дополнительно 10 мин. при —5°, после чего смесь нагревают до 56°, при этой т-ре, незадолго до точки перемены окраски смеси, доводят pH смеси с помощью 50%-ной H_2SO_4 до 6,5, отделяют $CaSO_4$ и фильтрат выпаривают в вакууме досуха. Твердый белый остаток метилтриметилолметана перекристаллизовывают из ацетона с 3% CH_3OH и 1% активированного угля, для чего смесь кипятят 20 мин. и после отделения осадка фильтрат упаривают до половинного объема. Из маточного р-ра повторным упариванием выделяют дополнительное кол-во чистого продукта. Выход (после промывки холодным ацетоном и сушки) составляет 377 *г* (80,1%). Из маточных р-ров упариванием и вакуумной перегонкой при 3 *мм* можно выделить дополнительно 9,4 *г* чистого продукта. Общий выход 986,4 *г* (82,1%), т. пл. 192—197°, зольность 0,35%, кислотность 0,04%. Я. К.

79197 П. Получение перекиси водорода окислением вторичных спиртов. (Hydrogen peroxide). [N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij.]. Австрал. пат. 166026 01.12.55

H_2O_2 получают окислением вторичного спирта в жидкой фазе O_2 или газом, содержащим O_2, при 70—160° в присутствии в-ва, которое в условиях р-ции способствует разложению органич. перекисей. И. Ш.

79198 П. Способ получения простых эфиров, применяемых в качестве растворителей и пластификаторов. Рёлен, Мартин (Verfahren zur Herstellung von als Lösungs- und Weichmachungsmittel dienenden Äthern. Roelen Otto, Martin Friedrich) [Ruhrchemie A. G.]. Пат. ФРГ 933389, 22.09.55

Простые эфиры, применяемые в качестве р-рителей и пластификаторов, получают этерификацией спиртов (получаемых или непосредственным каталитич. взаимодействием CO и H_2 с олефинами, содержащими на 1 атом C меньше, чем в спиртах, или последующим восстановлением оксопродуктов, полученных каталитич. присоединением водяного газа к олефинам). Этерификацию ведут по известному способу при нагревании спиртов. Можно применять только один спирт, полученный из продуктов присоединения водяного газа к олефинам. В. У.

79199 П. Способ получения простых полиэфиров производных уксусной кислоты. Хофер (Method for the preparation of polyether acetic acids, and functional derivatives thereof. Hofer Kurt) [Sandoz A.-G.]. Канад. пат. 517218, 04.10.55

Простые полиэфиры производных уксусной к-ты получают р-цией в-в общей ф-лы ROH·MOH (R — органич. остаток, в котором по крайней мере один атом C в положении 3, 4 или 5 связан с эфирным атомом O; M — щел. металл) с в-вом общей ф-лы XCH_2COOY (X — галоид; Y — H или катион). В частности, в качестве в-в общей ф-лы ROH·MOH указано применение: а) $C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_2OH \cdot MOH$; б) $C_{16}H_{33}(OCH_2CH_2)_2OH \cdot MOH$; в) *n*-$C_8H_{17}C_6H_4(CH_2CH_2O)_5OH \cdot MOH$. В. У.

79200 П. Полиэфиры полиэпокисей. О'Бойл (Polyether polyepoxides. O'Boyle Charles J.) [Devoe & Reynolds Co., Inc.]. Канад. пат. 513388, 31.05.55

Полиэфиры полиэпокисей, содержащие Cl, получают через эфиры полихлоргидринов с многоатомными спиртами р-цией этих полихлоргидриновых эфиров в ацетоновом р-ре с р-ром твердого NaOH в ацетоне. При этом NaOH берут примерно в эквивалентном кол-ве и не больше хлоргидринового эквивалента полихлоргидрина. Применяют небольшой избыток NaOH, который затем нейтрализуют к-той, а ацетон испаряют из полученного нейтр. р-ра. Полихлоргидриновый эфир глицерина, полученный р-цией 3 молей эпихлоргидрина с 1 молем глицерина, подвергают обработке для удаления HCl, при этом образуется Cl-содержащий полиэфир полиэпокиси. В. У.

79201 П. Каталитический процесс окисления олефинов в ненасыщенные альдегиды. Хадли, Никол (Oxidation of olefines to unsaturated aldehydes by a catalytic process. Hadley David J., Nichol Robert J.) [The Distillers Co. Ltd]. Канад. пат. 513393, 31.05.55

Олефины общей ф-лы $RC(CH_3)=CHR'$ (R и R' — H или алкилы), в частности технич. изобутилен, окисляют в паровой фазе O_2 при 200—400° в присутствии Se и, в качестве твердого катализатора, Cu-силиката, полученного обработкой силиката щел. металла избытком Cu^{2+}-соли. Я. К.

79202 П. α-Алкоксипропиональдегиды и способ их производства. Бриттон, Вандер-Уил (Alpha-alkoxy-propionaldehydes and method of making same. Britton Edgar C., Vander Weele John C.) [Dow Chemical Co.]. Канад. пат. 517127, 4.10.55

Соединения ф-лы $H_3CCH(OR)CHO$, где R — алкил, получают пропусканием смеси паров 2-алкоксипропанола-1 и O_2-содержащего газа (соотношение компонентов смеси таково, что на 1 моль спирта приходится <1 моля O_2) при 350—550° над Ag. В частности, указанной обработке подвергают смесь воздуха и паров 2-изопропоксипропанола-1 из отходящей газовой смеси конденсируют органич. компоненты. При фракционной разгонке конденсата выделяют непрореагировавший 2-изопропоксипропанол-1 и собирают фракцию, обогащенную α-изопропоксипропиональдегидом. Получен также α-метоксипропиональдегид. И. Ш.

79203 П. Фторсодержащие альдегиды и их гидраты. Хастед, Албрехт (Fluorocarbon aldehydes and their monohydrates. Husted Donald K., Ahlbrecht Arthur H.) [Minnesota Mining and Manufacturing Co.]. Канад. пат. 510530, 1.03.55

Восстанавливая $LiAlH_4$ нециклич. фторкабоновые к-ты с 2—18 атомами C, общей ф-лы $C_nF_{2n+1}COOH$, получают гидраты фторальдегидов общей ф-лы $C_nF_{2n+1}CH(OH)_2$ [в частности, $CF_3CH(OH)_2$], которые затем дегидратируют до фторальдегидов общей ф-лы C_nF_{2n+1}-CHO. Л. Г.

79204 П. Очистка кетонов перегонкой. Драут (Purification of ketones by distillation. Drout William M., Jr) [Esso Research and Engineering Co.]. Канад. пат. 516521, 13.09.55

Способ получения чистого сухого кетона из водн. кетона (метилэтилкетона, метилпропилкетона или метилбутилкетона), содержащего высококипящие примеси (том числе спирты), состоит в следующем: а) водн. кетон вводят в 1-ю зону перегонки и перегоняют под давл. 1,4—14 *ат*, причем происходит образование высококипящих продуктов разложения; б) выше точки введения водн. кетона удаляют

пар азеотропной смеси (АС) кетона с водой, содержащей больше воды, чем при давл. 1 *ата*; в) уходящий пар вводят в зону фракционирования, где подвергают ректификации при давл. 1 *ата*; из верхней части зоны удаляют АС кетона с водой, содержащую меньше воды, чем при перегонке под давлением, а из нижней части удаляют избыток воды; г) полученную АС кетона с водой возвращают в 1-ю зону перегонки, где из нижней части удаляют сухой кетон, содержащий высококипящие примеси (включая спирты и высококипящие продукты разложения, полученные при перегонке под давлением); д) этот сухой кетон передают во 2-ю зону перегонки, где кетон отделяют от высококипящих примесей. В частности, описано применение способа к метилэтилкетону при давл. 4,2—5,6 *ат* в 1-й зоне перегонки. Приведена технологич. схема. В. У.

79205 П. Способ регенерации уксусной кислоты из ее водных растворов экстракционным методом. Хартли (Verfahren zur Wiedergewinnung von Essigsäure aus wassrigen Essigsäurelösungen durch extraktive Destillation. Hartley George Anthony Rathbone) [Courtaulds Ltd]. Пат. ГДР 9323, 10.03.55

CH_3COOH выделяют из ее водн. р-ров экстрактивной дистилляцией с применением диметоксиэтетраэтиленгликоля (I) в качестве экстрактивного р-рителя. В частности указано: а) поддержание соотношения I к воде, присутствующей в водн. CH_3COOH, равным ~1—5 : 1; б) водн. р-р CH_3COOH и I непрерывно вводят в 1-ю ректификационную колонну, в основном вся вода из вводимой внутрь колонны смеси отгоняется, а остающуюся смесь $CH_3 \cdot COOH$ и I отводят из нижней части колонны и вводят во 2-ю ректификационную колонну, где отгоняют CH_3COOH, а остаток I возвращают в 1-ю ректификационную колонну для экстрактивной дистилляции. Способ особенно пригоден для регенерации CH_3COOH из ее 10—15%-ных р-ров. Приведена схема процесса. В. У.

79206 П. Производство пропионового ангидрида. Сицлер (Production of propionic anhydride. Sitzler Richard R.) [Camille Dreyfus]. Канад. пат. 513211, 24.05.55

Пропионовый ангидрид, не содержащий окрашивающих примесей, получают из продажной пропионовой к-ты, загрязненной примесями, окрашивающими конц. H_2SO_4 в розовый (до бурого) цвет. Для этого пропионовую к-ту последовательно обрабатывают водн. H_2O_2 (1—10 вес.% водн. р-ра, содержащего 3—30 вес.% H_2O_2) и эквимол. кол-вом или избытком $(CH_3CO)_2O$ (в частности, в течение 0,5—24 час. при 25—150°), отгоняя CH_3COOH из реакционной смеси. Я. К.

79207 П. Получение дикарбоновых кислот и их солей. Хаусман, Грефингер (Herstellung von Dicarbonsäuren und deren Salzen. Haussmann Hans, Gräfinger Gerhard.) Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 919167, 14.10.54 [Chem. Zbl. 1955, **126**, № 36, 8511 (нем.)]

Дикарбоновые к-ты простых эфиров или тиоэфиров получают обработкой лактонов или лактонообразных в-в, содержащих ароматич. кольцо, водн. р-рами щел. или щел.-зем. гидроокисей или сульфидов (в кол-ве не больше эквивалентного) с отгонкой воды, затем реакционную смесь нагревают при ~150—200° до окончания отщепления воды и, в случае надобности, выделяют из полученной соли свободную дикарбоновую к-ту. К 8600 ч. γ-бутиролактона при 120° медленно с отгонкой воды приливают 5700 ч. 35%-ного NaOH, прибавляют 200 ч. прокаленного Al_2O_3 и нагревают ~8—10 час. до окончания отщепления воды, остаток вносят в воду, подкисляют ~6000 ч. конц. HCl до кислой на конго р-ции, извлекают эфиром и после отгонки эфира и избыточной воды перегонкой при ~180°/ /15 *мм* выделяют γ,γ'-дикарбоновую к-ту дипропилового эфира, выход 55%, т. пл. 81° (из эфира + лигроин). Получаемые дикарбоновые к-ты пригодны в качестве промежуточных продуктов для получения пластич. масс. В. У.

79208 П. Способ выделения полупродуктов при синтезе адипиновой кислоты. Голдбек, Джонсон (Process for separating adipic acid precursors. Goldbeck Martin, Jr, Johnson Franklin C.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2703331, 1.03.55

Предложено улучшение в способ получения адипиновой к-ты окислением циклогексана в жидкой фазе действием O_2 до первичных продуктов окисления, состоящих главным образом из циклогексанола и циклогексанона, и последующим окислением этих первичных продуктов действием HNO_3 (I) до адипиновой к-ты. Это улучшение состоит в применении для окисления I масляного отгона, получаемого введением воды в жидкую фазу, вытекающую из реактора для окисления циклогексана. Образующуюся водн. и углеводородную фазы полученной смеси разделяют, из водн. фазы отгоняют с паром масла и присоединяют к углеводородной фазе, от полученной смеси отгоняют практически все углеводороды и исчерпывающей перегонкой остатка с паром получают масло, пригодное для окисления I. Приведена схема процесса. В. У.

79209 П. Очистка пимелиновой кислоты. Лонг (Purification of pimelic acid. Long D. J. G.) [Distilers Co., Ltd]. Англ. пат. 715481, 15.09.54 [J. Appl. Chem., 1955, 5, № 3, i 407 (англ.)]

Неочищенную пимелиновую к-ту (I), полученную нагреванием 1,2,5,6-тетрагидробензойной к-ты с водн. щелочью при 250—400°, обрабатывают к-той, более сильной, чем I. От осадка отгоняют низкокипящие примеси, остаток растворяют в горячей воде, масло отделяют (декантацией либо экстракцией р-рителем) и очищ. I выделяют из водн. р-ра. Водн. р-р 1,2,5,6-тетрагидробензойной к-ты (1 моль) и 2 моля NaOH нагревают 3 часа при 340—350°, продукт р-ции (165 ч.), содержащий NaOH (11,5 ч. на 100 ч. воды) охлаждают. Масло (2,5 ч.) отделяют, водн. слой подкисляют 32%-ной HCl (70 объемн. ч.) и перегоняют с водяным паром до т-ры паров ~105°. Охлаждением водн. р-ра (290 объемн. ч.), освобожденного от твердой смолы, выделяют 31 ч. I, т. пл. 96—98°. Л. Г.

79210 П. α-Оксикислоты, их внутренние эфиры и их производные. Полли, Каннингем (Alpha-hydroxy acids and estolides and their derivatives. Polly Orville L., Cunningham Orin D.) [Union Oil Co. of California]. Пат. США 2721188, 18.10.55

Нерастворимую в воде, незамещ., ненасыщ. α-оксимонокарбоновую к-ту нормального строения с 6—30 атомами С, ее внутренний эфир или их смесь нагревают при 100—200° с насыщ. незамещ. алифатич. спиртом (1 моль последнего на 0,5—2 моля к-ты) в присутствии 0,05—20 молей (на 1 моль к-ты) кислого, не вызывающего желатинизации агента, напр. органич. к-ты, содержащей сопряженную диеновую группу, в течение времени, достаточного для этерификации при удалении воды, образовавшейся в процессе р-ции. Указанный метод является производственным способом получения соответствующих сложных эфиров. И. Ш.

79211 П. Способ получения сложных эфиров. Бройх, Кёнен (Verfahren zur Herstellung von Estern. Broich Franz, Coenen Alfred) [Chemische Werke Hüls A.-G.]. Пат. ФРГ 939807, 01.03.56

Сложные эфиры получают из карбоновых к-т и спиртов с применением растворимых в воде солей металлов, способных к образованию амфотерных гидроокисей, вместе с щел. в-вами. 148 ч. фталевого ангидрида, 500 ч. 2-этилгексанола (I), 2,35 ч. 50%-ного р-ра NaOH и р-р 2,1 ч. $(Al_2SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ (II) в 5 ч. воды кипятят 2 часа при 200° с удалением реакционной воды, получают ди-(2-этилгексиловый эфир) фталевой к-ты, выход 98,4%, кислотное число (КЧ) 0,5, окраска по сравнению с окраской иодного р-ра (ОЧ) I. Приведено еще 4 примера близких вариантов получения этого эфира. 284 ч. стеариновой к-ты, 350 ч. I, р-р 4,05 ч. II в 7 ч. воды и 3,75 ч. 50%-ного р-ра NaOH кипятят 2 часа с отгонкой реакционной воды, получают 2-этилгек-

силовый эфир стеариновой к-ты. КЧ 0,36, 196 ч. малеинового ангидрида, 928 ч. I, р-р 8,1 ч. II в 14 ч. воды и 7,5 ч. 50%-ного р-ра NaOH кипятят 2,5 часа с отгонкой реакционной воды, получают 2-этилгексиловый эфир малеиновой к-ты, выход 97%, КЧ 0,23, ОЧ 2. 202 ч. технич. себациновой к-ты, 500 ч. I, р-р 4,05 ч. II в 10 ч. воды и 3,76 ч. 50%-ного р-ра NaOH кипятят при 205° 3,5 часа с азеотропной отгонкой воды, получают ди-(2-этилгексиловый эфир) себациновой к-ты, выход 95%, КЧ 0,17, ОЧ 6. Получаемые эфиры пригодны в качестве пластификаторов. В. У.

79212 П. Способ получения сложных виниловых эфиров. Хорн, Кремер (Verfahren zur Herstellung von Vinylestern. Horn Otto, Krämer Robert) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 933689, 29.09.55

Виниловые эфиры алифатич. карбоновых к-т получают пропусканием паров этих к-т и C_2H_2 над катализаторами (К), полученными пропиткой в-в с активной поверхностью водн. р-рами практич. нейтр. Zn-солей и содержащими ~12—24% Zn от веса носителя отношение носитель: Zn≅100 : 12—100 : 24). Преимущества указанных К: длительный срок службы, возможность применения простой аппаратуры и небольших скоростей реагирующих в-в, незначительное образование побочных продуктов (напр., эфиров этилиденгликоля), а в случае применения К с высоким содержанием Zn-солей — отсутствие явлений возгонки этих солей и связанных с этим побочных р-ций и неполадок в произ-ве. Растворяют 100 вес. ч. кристаллич. $(CH_3COO)_2Zn$ в 500 вес. ч. воды, прибавляют при перемешивании 200 вес. ч. нагретого в сушильном шкафу активированного угля, отгоняют, не прекращая перемешивания избыточную воду (энергичное перемешивание в конце упаривания), остаточную массу высушивают досуха в вакуумном сушильном шкафу и в таком виде применяют в качестве К. При соответствующем отводе теплоты р-ции, напр. при применении такой же системы теплообменников, как в процессе Фишера — Тропша, выход винилацетата из CH_3COOH и C_2H_2 при т-ре ~180° в присутствии этого К составляет 96%. Производительность К 200 г винилацетата в 1 час на 1 *кг* К. Я. К.

79213 П. Способ получения эфиров α-оксикарбоновых кислот. Реппе, Пазедах (Verfahren zur Herstellung von α-Oxycarbons ureestern. Reppe Walter, Pasedach Heinrich) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 936035 1.12.55

Способ состоит в нагревании алкиндиолов при 150—400° (предпочтительно 200—250°) и обычном или повышенном давлении с насыщ. алифатич., циклоалифатич., аралифатич. или олефиновыми спиртами (в частности, с CH_3OH, C_2H_5OH, *н*-C_4H_9OH гликолем, аллиловым спиртом циклогексанолом, $C_6H_5CH_2OH$) в присутствии соединения Zn или Cd-формиата, ацетата, стеарата, нафтената, а также окиси или карбоната, в особенности нанесенных в тонкоизмельченном виде на носитель с большой поверхностью. Р-цию можно проводить в закрытом сосуде над неподвижным катализатором. Предпочтительно проводить р-цию лишь с частью загруженного или пропускаемого алкиндиола с последующей отгонкой полученного эфира и рециркуляцией непрореагировавшего алкиндиола. Смесь 600 ч. бутиндиола-1,4 с 1500 ч. *н*-C_4H_9OH и 30 ч. безводн. $(HCOO)_2Zn$ нагревают в автоклаве 6 час. при 200° и после охлаждения подвергают перегонке. При этом сначала отгоняются избыточный *н*-C_4H_9OH и вода (~120 ч.), а потом при 90—91°/15 *мм* бутиловый эфир α-оксимасляной к-ты (~450 ч.), т. кип. 200—202°/750 *мм*. Аналогично получены эфиры: метиловый, т. кип. 64°/20 *мм*, этиловый, т. кип. 167—169°/750 *мм*, аллиловый, т. кип. 85—88°/20 *мм*, циклогексиловый, т. кип. 145—150°/37 *мм*, бензиловый, т. кип. 170—175°/33 *мм*, а также бутиловый эфир α-оксивалериановой к-ты, т. пл. 84—90°/2,5 *мм*. Я. К.

79214 П. Присоединение 1,1-алкоксисложных эфиров к олефинам. Копенхейвер (Addition of 1,1-ether-esters to olefins. Copenhaver John W.) [General Aniline & Film Corp.]. Пат. США 2723287, 8.11.55

Смешанные 1,3-алкоксисложные эфиры получают р-цией при 0°—35° соединений общей ф-лы HC(OR)(R')-OCOR'', где R, R' и R''—алкил, арил, аралкил или циклоалкил, содержащий ⩽8 атомов С, с соединением, содержащим этиленовые связи (стирол, изобутилен или диизобутилен), в присутствии кислого конденсирующего агента. Ю. Г.

79215 П. Парофазное получение N-замещенных акриламидов. Кувер, Ширер (Vapor phase preparation of N-substituted acrylamides. Coover Harry W., Jr, Shearer Newton H., Jr) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2719175, 27.09.55

N-Замещенные акриламиды ф-лы $CH_2=C(X)CONRR'$(X—H; CH_3; R и R'— низший алкил, циклогексил, C_6H_5; R— может быть также атомом H) получают р-цией эфира ф-лы $CH_2=C(X)COOR''$ (R''—CH_3 или C_2H_5) с амином NHRR' в паровой фазе при 300—550° в присутствии катализатора, состоящего в основном из Al_2O_3. Время контакта <10 сек. И. Ш.

79216 П. Алкилоламиды (Alkylol amides) [Johnson & Johnson.]. Австрал. пат. 200500, 26.01.56

Способ очистки продуктов конденсации алканоламинов с жирными к-тами с длинной цепью, содержащих ионные примеси, заключается в доведении гомог. водн. р-ра указанного продукта конденсации до pH ~7—9 и нагревании водн. р-ра до превращения его в гетерог. систему, состоящую из масляной и водн. фазы, после чего масляную фазу отделяют от водн. фазы. В. У.

79217 П. Способ получения амидов лактилмолочной кислоты. Пакен (Verfahren zur Herstellung von Lactylmilchsäureamiden. Paquin Alfred Max) [Cassella Farbwerke Mainkur A.-G.]. Пат. ФРГ 936746, 22.12.55

Смеси молочной к-ты с моно- или полиаминами или аминолактатами, в частности в соотношении 2 моля к-ты на 1 аминогруппу, нагревают при 50—150°. Полученные амиды [в простейшем виде имеют общую ф-лу $CH_3CH(OH)$-$COOCH(CH_3)CONHR$], в особенности продукты односторонней р-ции ди- или полиаминов, могут, в качестве бифункциональных соединений, служить для получения пластификаторов или высокомолекулярных поликонденсатов. 1 моль 70%-ной молочной к-ты обрабатывают при охлаждении (15—20°) и перемешивании 1 молем бензиламина, в результате чего образуется нейтр. взвесь лактата бензиламина, которую нагревают при 80—100° до постоянной щелочности (45—50 мин.); в этом случае 50% бензиламина снова находится в свободном состоянии. После охлаждения кристаллы отсасывают, промывают эфиром и перекристаллизовывают полученный лактиллактобензиламид из 96%-ного спирта. Аналогично получены лактиллактобутил-, лактиллактоаминоэтил- и лактиллактоаминогексиламид. Я. К.

79218 П. Способ получения кетиминов. Боус, Бломберг (Verfahren zur Herstellung von Ketiminen. Bruce William Fausset, Blomberg Richard Nelson) [American Home Products Corp.]. Пат. ФРГ 922887,27.01.55

Способ получения кетиминов состоит в конденсации кетона общей ф-лы RCOR' где R и R' — алкил, аралкил, замещ. аралкил или алицикл*и*ч. остаток) с первич. алкиламином ф-лы H_2NR'', где R'' — CH_3 или C_2H_5, при т-ре несколько ниже т-ры кипения наиболее низкокипящего компонента и давлении, при котором амин находится в жидком состоянии. Из полученного в щел. среде в отсутствие O_2 продукта р-ции при обработке щел. дегидрирующим средством [KOH или $Ca(OH)_2$] при 5—80° удаляется 80—90% H_2O, выводимой затем из реакционной смеси. Дегидратацию производят в авто-

XUM

клаве в инертной или восстановительной атмосфере. Продукт р-ции перегоняют в отсутствие O_2. В качестве кетона применяют ацетон 4-метилгексанон-2, гептанон-2, 4-метилгептанон-2, 6-метилгептанон-2, фенилацетон, *n*- или *м*-толилацетон, анизилацетон, ванилилацетон и пиперонилацетон. К 9 молям ацетона добавляют 3 моля жидкого CH_3NH_2 при —10°. Полученный продукт выкристаллизовывается из смеси при —30°; к массе добавляют 75 *г* KOH и выдерживают 65 час. в автоклаве при 25° под давлением N_2 (2,8 *ат*). Разделяют слои, из которых водн. слой содержит 76% выделившейся H_2O. Перегонкой органич. слоя получают N-метилизопропилиденимин, т. кип. 30—40°/160 *мм*, 65—66°/760 *мм*, n^{25} *D* 1,4069, n^{20} *D* 1,4023, d_{25}^{25} 0,7659, d_{20}^{20} 0,7536. Имин хранят в запаянном сосуде под N_2 с добавкой 0,2% гидрохинона. К 1 молю циклопропилметилкетона добавляют 70 *г* CaO и 2 моля CH_3NH_2 при 0° (в автоклаве) поднимают т-ру до 25° и оставляют на 12 дней. Из реакционной смеси отгоняют N-метил-1-циклопропилэтилиден-2-имин, т. кип. 56°/60 *мм*: $n^{20}D$ 1,4529. Аналогично получены: N-метилимин фенилацетона, т. кип. 63—66°(?), *n* 1,5270, d_{20}^{20} 0,9631: N-метилгептилиден-2-имин, т. кип. 82—84°/50 *мм*, $n^{20}D$ 1,4300, d_{20}^{20} 0,7922: N-метил-1,2-диметилпропилиденимин, т. кип. 56°/138 *мм*; N-метиклицлогексилиденимин, т. кип. 78—82°/48 *мм*, $n_{20}D$ 1,4747, d_{20}^{20} 0,9046; N-метил-1,3' дифенилпропилиденимин-2, т. кип. 137—138°/0,9 *мм*, $n^{25}D$ 1,5838; N-метил-8-пентадецилидемин, т. кип. 109—110°/0,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4494; N-метил-*н*-пентилиден-3-имин, т. кип. 113° n^{20}, *D* 1,4220. Получаемые кетимины можно применять как полупродукты при синтезе аминов и их производных, обладающих терапевтич. свойствами, для получения продуктов полимеризации, в качестве антиоксидантов и полупродуктов. Н. С.

79219 П. Продукт присоединения нитрозилхлорида к изобутилену. Мартин (Isobutylene-nitrosyl chloride addition. Martin Andrew J.) [Allied Chemical and Dye Corp.]. Канад. пат. 512856, 17.05.55

Усовершенствование способа произ-ва твердого продукта присоединения NOCl (**I**) или NOBr к изобутилену (**II**) состоит в том, что р-цию проводят в присутствии активированного угля при т-ре кипения реакционной смеси: начальное молярное отношение **II** : **I** $\geqslant$ 3 : 1. Р-цией **II** и **I** (чистота применяемого **I** $\geqslant$ 90 мол.%) в указанном соотношении при т-ре от —15 до 0° и давл. 1 *ата* в присутствии активированного угля получают твердый продукт присоединения **I** к **II**, который отфильтровывают от жидких побочных продуктов, промывают, экстрагируют р-рителем (для отделения от угля) и выделяют продукт присоединения. И. Ш

79220 П. Диоксим β-метилглутарового диальдегида. Хейвуд, Грин (Organic intermediate. Heywood Basil J., Green Maurice B.) [May and Baker Ltd]. Канад. пат. 512294, 26.04.55

Указанное соединение получают, обрабатывая $CH_3CH(CH_2CHO)_2$ гидроксиламином или его солью в некислой водн. среде. И. Ш

79221 П. Способ получения алифатических аминов. Нёске, Коллинг (Verfahren zur Herstellung von aliphatischen Aminen. Noeske Heinz, Kolling Helmut) [Ruhrchemie A.-G.]. Пат. ФРГ. 936211 7.12.55

Альдегиды (А) в частности ненасыщ. А, оксиальдегиды, диальдегиды или содержащие А продукты оксосинтеза, предпочтительно разб. низкокипящими углеводородами или спиртами (CH_3OH) в кол-ве 0,5—4 ч. разбавителя на 1 ч. А, обрабатывают при т-ре <0° газообразным NH_3 (до поглощения 1—5 молей NH_3 на 1 моль А) или первичными или вторичными аминами и смесь гидрируют в жидкой фазе при 80—200° и 50—200 *ат* в присутствии катализатора (в частности, Co- или Ni-катализатора), напр. непрерывным пропусканием полученной при т-ре <0° смеси вместе с H_2 через вертикальный реактор с неподвижным катализатором при указанных т-ре и давлении. Способ особенно применим для низкокипящих А; он исключает образование альдолей, благодаря чему повышается выход аминов. Так, 465 ч. C_2H_5CHO и 790 ч. CH_3OH охлаждают до —15° и при охлаждении пропускают 260 ч. NH_3, добавляют 30 ч. Ni-катализатора, смесь вводят в охлажд. до—5° автоклав с мешалкой, нагнетают H_2 до 70 *ат*, нагревают до 130° и при давлении $H_2$100 *ат* перемешивают до прекращения поглощения H_2. После отделения катализатора $C_3H_7NH_2$ (**I**) выделяют в виде хлоргидрата; выход 82%. При гидрировании смеси C_2H_5CHO с CH_3OH, обработанной NH_3 при т-ре, препятствующей лишь улетучиванию C_2H_5CHO, выход **I** составляет лишь ~20%; остаток состоит из $C_6H_{13}NH_2$ и других более высокомолекулярных, частично осмоленных продуктов. Из 833 ч. продукта оксосинтеза, содержащего 62% А с 7 атомами С и 38% C_6-углеводородов, получают 395 ч. первичного амина с 7 атомами С и 48 ч. дигептиламина; из 258 ч. метилакролеина 160 ч. 2-метилпентиламина и 35 ч. **I**; из 500 ч. пропиональдоля—320 ч. гексаноламина и 178 ч. **I**. Описано получение $(C_3H_7)_2$ NH, выход 90%; проведение непрерывного процесса для синтеза **I** (92%) и $(C_3H_7)_2NH$ (8%). Я. К.

79222 П. Способ каталитического получения нитрилов из первичных алифатических спиртов и аммиака. Нёске, Коллинг (Verfahren zur katalytischen Herstellung von Nitrilen aus primären aliphatischen Alkoholen und Ammoniak. Noeske Heinz, Kolling Helmut) [Ruhrchemie A.-G.]. Пат. ФРГ 932606, 5.09.55

Нитрилы получают пропусканием первичных алифатич. спиртов вместе с избытком NH_3 в газовой фазе при 300—470° (лучше при 360—420°) над катализатором (К), состоящим в значительной части из Fe и (или) его окислов. Эти К получают: а) осаждением р-ров Fe-солей, б) сплавлением или спеканием смесей, содержащих Fe и (или) его окислы, в) с применением носителей (преимущественно кизельгура, пемзы, Al_2O_3, отбельных земель, керамич. масс), г) с применением смесей Fe и его окислов, активированных небольшим кол-вом (преимущественно, 1—5% окисей щел. металлов, д) смесей Fe и (или) его окислов с 10—30% Cu, е) с применением смесей Fe и (или) его окислов с SiO_2 в кол-ве до 30%. В вертикальную стеклянную трубку (внутренний диам. 23 *мм*) вводят 280 *мл* сплавленного К из 100 ч. Fe и 1,5 ч. K_2O, предварительно восстановленного в струе H_2 при нагревании. Через этот К при 400° пропускают 100 *мл* гексанола и 100 *л* NH_3. выходящие пары конденсируют, получают капронитрил (**I**) с выходом за один проход 80%. Приведены аналогичные примеры получения **I** с применением следующих К, восстановленных H_2 : 100 ч. Fe, 5 ч. Cu и 2 ч. K_2O, выход **I** 82%; 100 ч. Fe, 5 ч. Cu, 5 ч. K_2O и 100 ч. кизельгура, выход 83%; 100 ч. Fe, 25 ч. Cu, 2,5 ч. K_2O и 10,5 ч. SiO_2, выход 87%; 100 ч. Fe, 5 ч. Cu, 5 ч. K_2O и 25 ч. SiO_2, выход 88%. Аналогично пропусканием 90 *мл* бутилового спирта и 100 *л* NH_3 в час (катализатор: 100 ч. Fe, 5 ч. Cu, 5 ч. K_2O и 25 ч. SiO_2) получают бутиронитрил, выход 84%; пропусканием 80 *мл* спиртов с ~10 атомами С (получены гидрированием продуктов оксосинтеза) и 70 *л* NH_3 в час при 380° (восстановленный или невосстановленный К, состоящий из 100 ч. Fe, 5 ч. Cu, 5 ч. K_2O и 25 ч. SiO_2) получают нитрил каприновой к-ты, выход 90%. В. У.

79223 П. Производство нитрилов из окисей олефинов и аммиака. Спиллейн, Кайзер (Production o nitriles from olefin oxides and ammonia. Spillane Leo J., Kayser William G., Jr) (Allied Chemical and Dye Corp.). Канад. пат. 510465, 01.03.55

Нитрилы получают пропусканием NH_3 и окиси олефина (окиси пропилена или изобутилена) в соотношении 1—3 : 1 через слой катализатора с высокоразвитой поверхностью (гель окиси Cr или нанесенная на кизельгур окись Mo)

XUM

при 475—700° (500—625°) в наиболее нагретой части слоя катализатора и т-ре <400° в начале слоя. Объемная скорость прохождения реагентов, считая на объем вводимых NH_3 и паров окиси олефина при стандартных условиях и на 1 объем слоя катализатора, должна составлять ~300 час$^{-1}$. И. Ш.

79224 П. Способ производства акрилонитрила. Карпентер (Method of producing acrylonitrile. Carpenter Erwin L.) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 511735, 12.04.55

Акрилонитрил получают каталитич. дегидратацией этиленциангидрина при 160—240° в присутствии HCOONa и 2—10% (от веса катализатора) водорастворимого противопенного в-ва ф-лы $RO(CH_2CH_2O)_nR'$, где R — алкил, R' — H или алкил, $n > 1$, с т. кип. >200° (напр., моноэтилового эфира триэтиленгликоля). И. Ш.

79225 П. Ненасыщенные нитрилы (Unsaturated nitriles) [The Distillers Co. Ltd]. Австрал. пат. 162562 5.05.55

В доп. к австрал. пат. 158414 и 160012 (см. РЖХим, 1955, 47173, 43451) развитием способа произ-ва акрилонитрила является метод получения ненасыщ. нитрилов при 250—600° в присутствии катализатора окисления действием NH_3 и O_2 на ненасыщ. альдегиды, иные, чем акролеин, или на соединения, которые в условиях р-ции образуют ненасыщ. альдегиды, в частности акролеин. И. Ш.

79226 П. Способ получения 1,4-дицианбутилена-1. Нагасава, Такаги, Мацумото (1,4-ヂシアン -1- ブテンの製造方法. 長澤不二男,高木鋭一, 松本哲朗 [三菱化成工業株式會社, Мицубиси Касэй Когё Кабусики Кайся]. Япон. пат. 6424, 9.10.54

1,4-дицианбутилен-1 (**I**) получают изомеризацией 1,4-дицианбутилена-2 (**II**) при нагревании **II** с небольшим колвом хинолина, гомологов пиридина или смеси их в присутствии р-рителя или без него. 10,6 *г* **II** и 1 *г* коллидина (**III**, т. кип. 170—175°) смешивают и нагревают 1 час при 180°, отгоняют в вакууме **III** и перегонкой остатка выделяют 9,9 *г* **I**, т. кип. 150—165°/12 *мм*, $n^{15}D$ 1,4711. Аналогично из 10,6 *г* **II** с применением смеси 1 *г* **III** и 0,5 *г* лутидина при нагревании 2 часа при 170° получают 9,7 *г* **I**; с применением 1 *г* **III** и 1 *г* хинолина (5 час., 190°)— 9 *г* **I**; с применением 0,5 *г* лутидина в 10 *г* бутандиола-1,4 (2 часа, 180°)—8,7 *г* **I**, т. кип. 106—132°/2 *мм*, $n^{15}D$ 1,4655; с применением 0,5 *г* α-пиколина в 10 *г* амилового спирта (8 час., 150°) — 8,7 *г* **I**. В. У.

79227 П. Способ получения ацетилированных нитрилов α- и β- оксикарбоновых кислот. Хорн, Краузе (Verfahren zur Herstellung von acetylierten α-und β-Oxycarbonsäurenitrilen. Horn Otto, Krause Walter) [Farbwerke Hoechst A.-G vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 935484, 24.11.55

Способ состоит в проведении р-ции при т-ре от —20 до +100° (предпочтительно 40—50°) между α- или β-циангидринами и кетеном в присутствии (в качестве катализатора) конц. H_2SO_4 или олеума с 50% свободного SO_3 или же в присутствии неорганич. или органич. производных H_2SO_4 общей ф-лы XSO_2Y. (X—OH, галоид, алкил, алкоксил, группа R'COO или R'CO—NH — (R' — алкил) и R″R‴N — (R″ и R‴ — одинаковые или различные алкилы) или же ароматич. группа, Y—OH, группа —CH_2COOH или ее высшие гомологи) в кол-ве 0,05—50%, предпочтительно 1%, от веса циангидрина. В качестве катализаторов пригодны, в частности сульфоуксусная, хлорсульфоуксусная, формил-, ацетил-, бутирил- и бензоилсульфоуксусные к-ты, *n*-толуол- и аминотолуолсульфокислоты; предпочтительна ацетилсульфоуксусная к-та. В шлифную колбу емк. 2 *л* с четырьмя горлами, снабженную мешалкой, газоподводящей трубкой, термометром и обратным холодильником, вводят 630 *г* (7,4 моля) ацетонциангидрина и 6,5 *г* ацетилсульфоуксусной к-ты и при непрерывном перемешивании пропускают 311 *г* (7,4 моля) кетена со скоростью 2 моля/час. При этом т-ра смеси быстро повышается до 40°; эту т-ру держат до завершения р-ции. При перегонке продукта р-ции получают 890 *г* (94,7%) α-ацетоксиизобутиронитрила, т. кип. 72—73°/8 *мм*. Аналогично получены (в скобках указаны т-ра кипения и выход в процентах: α- и β-ацетоксипропионитрилы (44—45°/3 *мм*, 96,3) и (89—91°/4 *мм*, 94,9) соответственно: α-ацетоксидиэтилацетонитрил, (86—87°/6 *мм*, 95,5); α-ацетокси-*н*-бутиронитрил (64—65°/6 *мм*, 97,6); α-ацетоксиизобутиронитрил (66°/6 *мм*, , 69°/7 *мм*, 73°/8 *мм*, 89—95,8%); α-ацетокси-α-метилбутиронитрил (78—79°/4 *мм*, 98,3): α-ацетокси-*н*-валеронитрил (80—81°/4 *мм*, 95,5). Я. К.

79228 П. Способ очистки α-амино-γ-метилмеркаптобутиронитрила. Холланд (Verfahren zur Reinigung von α-Amino-γ-methylmercapto-butyronitril. Holland David Oliver) [Beecham Research Lab. Ltd.]. Пат. ФРГ 933030 15.09.55

Для очистки α-амино-γ-метилмеркаптобутиронитрила (метионинnитрила) от примесей, которые при кислом гидролизе его (с целью превращения в метионин) осмоляются и сильно затрудняют очистку метионина, технич. продукт растворяют в низшем алифатич. спирте (CH_3OH, C_2H_5OH, *изо*-C_3H_7OH, *н*-C_4H_9OH), ацетоне или моноалкильных эфирах простых гликолей (напр., β-этоксиэтаноле), р-р обрабатывают H_3PO_4 или H_2SO_4 и выпавший фосфат или сульфат подвергают гидролизу. CH_3OH целесообразно применять лишь в случае осаждения нитрила в виде сульфата: в случае же осаждения его в виде фосфата CH_3OH применим лишь в смеси с р-рителем, в котором фосфат трудно растворим, напр. в смеси с эфиром, лучше всего в объемном соотношении 1 : 1. К р-ру 5 *г* метионинnитрила в 30 *мл* безводн. спирта прибавляют при перемешивании и т-ре ~20° по каплям 1,05 *мл* конц. H_2SO_4, оставляют на несколько часов на холоду, после чего светло-желтый осадок сульфата отфильтровывают, промывают сначала ~20 *мл* спирта, потом эфиром и высушивают; выход ~75%, т. пл. 175 (разл.). Я. К.

79229 П. Получение полиизоцианатов. Морнингстар, Шолленбергер, Стьюбер (Preparation of polyisocyanates. Morningstar Marion G., Schollenberger Charles S., Stueber Grant E.) [The B. F. Goodrich Co.]. Канад. пат. 512272, 26.04.55

Органические полиизоцианаты получают смешением первичных полиаминов (или их солей с к-тами) в закрытой системе с избытком карбонилдигалогенида (в частности, с $COCl_2$ при 10—30°) и нагреванием смеси при повышенных т-ре и давлении (в случае $COCl_2$ при 100—200° и давл. от 4 *ат* до давления паров при т-ре р-ции) с отгонкой летучих побочных продуктов р-ции (галоидоводородной к-ты) по мере образования и последующим отделением непрореагировавшего карбонилгалогенида. *n*-Фенилен- и 1,6-гексаметилендиизоцианаты получены обработкой в указанных для применения $COCl_2$ условиях р-ра *n*-$C_6H_4(NH_2)_2$ в C_6H_6 или смеси $H_2N(CH_2)_6NH_2 \cdot 2HCl$ с C_6H_6 избытком $COCl_2$. Я. К.

79230 П. Способ получения тиосемикарбазида. Тейлор (Method of making thiosemicarbazide. Taylor G. E.) [Monsanto Chemical Co.]. Англ. пат. 711619, 7.07.54 [J. Appl. Chem., 1954, **4**, № 12, ii 760 (англ.)]

Тиосемикарбазид получают перегруппировкой роданистоводородного гидразина. Смесь последнего, воды в кол-ве ⩾5% и кислого в-ва в кол-ве, достаточном для поддержания pH < 6,0, суспендируют при нагревании в органич., не смешивающемся с водой р-рителе, инертном как к исходным в-вам, так и к конечным продуктам. Р-р 92 ч. $(N_2H_4)_2 \cdot H_2SO_4$ и 88 ч. NH_4CNS в 341 ч. воды доводят до pH 5,0 и нагревают при уменьшенном давлении до образования практически безводн. остатка. Остаток суспендируют в ~385 ч. керосина (т. кип. 115—205°, d^{27} 0,770)

XUM

и кипятят при пониженном давлении 2 часа при т-ре ~ 120—122° и pH 5,0—5,5. Суспензию охлаждают и фильтруют. Осадок суспендируют в воде, отмывают от сульфатов и высушивают. Выход 80%. Л. Г.

79231 П. Получение этиленсульфонатов. Парк (Preparation of ethylene sulfonates. Park Harold F.) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2727057, 13.12.55

Эфиры и соли этиленсульфокислоты получают р-цией ацетилена с сульфитом аммония или щел. металла или алкильным эфиром сернистой к-ты, алкильная группа которого содержит 1—8 атомов С, в водн. среде при т-ре от —10 до 200° в присутствии водорастворимого, образующего свободные радикалы катализатора, который медленно добавляют к реакционной смеси во время реакции. И. Ш.

79232 П. Способ получения β-фторированных этансульфофторидов. Шерер, Хан (Verfahren zur Herstellung von in β-Stellung fluorierten Äthansulfofluoriden. Scherer Otto, Hahn Helmut) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning.], Пат. ФРГ 936090, 7.12.55

Способ получения указанных в-в заключается в том, что β,β,β-трифторэтансульфогалогениды обрабатывают HF в присутствии $SbCl_5$. В автоклаве нагревают 431 *г* $Cl_3CCH_2SO_2F$, 120 *г* HF и 50 *г* $SbCl_5$ до 100—120° ~ 4 часа, поддерживая давл. 30 *ат* путем выпуска образующегося HCl-газа. Продукт р-ции промывают водой, сушат, перегоняют и получают 280 *г* (76,5%) $CF_2ClCH_2SO_2F$, т. кип. 132°. Из 431 *г* $Cl_3CCH_2SO_2F$, 180 *г* HF и 70 *г* $SbCl_5$ при 100° (1 час.) и затем при 150—180° (2 часа) получают 236 *г* (71%) $CF_3CH_2SO_2F$, т. кип. 106°; из 443 *г* $CH_3CCH_2SO_2Cl$, 250 *г* HF и 50 *г* $SbCl_5$ (100—120°, 5 час.) получают 220 *г* $CF_2ClCH_2SO_2F$, т. кип. 158°. В-ва можно применять как инсектициды и полупродукты для красителей. Б. Д.

79233 П. Способ получения глицидных эфиров сульфокислот. Кёлер, Пич (Verfahren zur Herstellung von Glycidestern von Sulfonsäuren. Köhler Rudolf, Pietsch Helmut) [Henkel & G. m. b.H.]. Пат. ФРГ 935133, 17.11.55

Глицид (I) или его гомологи, не имеющие при атомах С эпоксидного кольца О-содержащих функциональных групп, нагревают при т-ре от —10 до +100° (предпочтительно 0°—30°) с хлорангидридами сульфокислот, в частности многоосновных к-т, в среде инертного р-рителя как для реагирующих в-в, так и для образующегося эфира, в присутствии связывающего HCl агента, предпочтительно, агента, растворимого в применяющемся р-рителе; р-цию можно проводить также и в многофазной системе, причем следует избегать как сильно щел., так и сильно кислой среды, разрушающей эпоксидную группу. К смеси 0,25 моля **I**, 0,27 моля $(C_2H_5)_3N$ и 100 *мл* сухого толуола (**II**) добавляют по каплям при 25—30° с перемешиванием р-р 43,8 *г* *n*-$CH_3C_6H_4SO_2Cl$ в 50 *мл* **II**, оставляют смесь на 12 час, после чего слабощел. смесь нейтрализуют р-ром лед. CH_3COOH в **II**, отфильтровывают $(C_2H_5)_3N\cdot HCl$ (30 *г*), фильтрат промывают водой, сушат над Na_2SO_4, отгоняют в вакууме **II** и остаток перекристаллизовывают из CH_3OH на холоду; выход 36 *г* (60% теор.) чистого *n*-толуолсульфоглицидного эфира, т. пл. 37,2—37,8°. Из 18,5 *г* **I**, 27,5 *г* $(C_2H_5)_3N$ в 100 *мл* **II** и 51,5 *г* C_{12}-алкилсульфохлорида, полученного действием Cl_2 и SO_2 при УФ-облучении на смесь C_{11-13}-парафинов, при 0—5° получают глицидный эфир, содержащий 6,53% Cl, 9,6% S, 4,52% эпоксидного O; мол. в. 300, кислотное число 1,18. Описано получение глицидных эфиров из **I** и хлорангидрида *м*-бензолдисульфокислоты и из **I** хлорангидрида дифенилсульфон-*n*-*n*′-дисульфокислоты. Получаемые эфиры служат полупродуктами в произ-ве пластификаторов, стабилизаторов, пропиточных составов, клеев и т. п. Я. К.

79234 П. Способ получения фторуглеродных ацилсерных кислот (Fluorocarbon acyl sulphuric acids and methods of making same) [Minnesota Mining & Manufacturing Co]. Англ. пат. 719574, 1.12.54

Алифатические фторуглеродные ацилсерные к-ты (**I**) ф-лы $C_nH_{2n+1}COOSO_3H$, где $n=1—3$, получают р-цией насыщ. фторуглеродных монокарбоновых к-т (**II**) с SO_3. Прибавляют **II** к жидкому SO_3, смесь нагревают, охлаждают и перегоняют в вакууме. Таким образом получают перфторацетил- и перфторбутирилсерную к-ты; упомянуто получение перфторпропионилсерной к-ты. **I** бурно реагируют с H_2O и C_2H_5OH с образованием, соответственно, к-т или сложных эфиров и H_2SO_4. Р-цией **I** с **II** получают ангидриды перфторкарбоновых к-т. Для получения этих ангидридов нет необходимости обязательно выделять **I**; для этого достаточно прибавить 1 моль SO_3 к 2 молям **II**. Можно применять непрерывный способ. Б. Д.

79235 П. Получение α-аминокислот. Хейлброн, Кук (Preparation de α-amino acids. Heilbron Ian M., Cook Arthur H.) [Beecham Research Lab. Ltd]. Канад. пат. 516077, 30.08.55

α-Аминокислоты ф-лы $RR'CHCH(NH_2)COOH$ (R—H или алкил, R′— алкил, арил, аралкил или имидазолил, R и R′ могут быть также членами циклоалкильного радикала) получают восстановлением соединений ф-лы $RR'C=CNHC(=S)SCO$ в кислой среде с помощью восстанавливающих агентов (смеси P и HJ или Zn и CH_3COOH) при т-ре кипения реакционной смеси. И. Ш.

79236 П. Разделение аминокислоты. Эммик (Resolution of amino acid. Emmick Robert D.) (E. I. du Pont de Nemours and Co.). Канад. пат. 513125, 24.05.55

Реакцией L(+)-глутаминовой к-ты или L(+)-глутамата аммония (**I**) с водн. р-ром смеси L(+)-лизина и D(—)-лизина получают смесь глутаматов лизина ф-лы $[H_2N(CH_2)_4CH(NH_2)COOH]\cdot[HOOC(CH_2)_2CH(NH_2)COOH]$. Фракционно кристаллизуют соль L(+)-лизина и L(+)-глутаминовой к-ты (**II**) из смеси 1 объема воды и 1,5—5 объемов CH_3OH при т-ре ⩽40°. Нагревают водн. р-р **I** и смесь L(+)- и D(—)-лизина для удаления NH_3, затем к р-ру добавляют CH_3OH (1,7—4,5 объемов последнего на 1 объем воды, присутствующей в р-ре), при т-ре ⩽40° отделяют кристаллы **II** от маточного р-ра, который превращают в р-р **I** и возвращают его в р-цию со смесью L(+)- и D(—)-лизина. И. Ш.

79237 П. Рацемизация аминокислоты. Эммик, Хамброк, Роджерс (Racemization of amino acid. Emmick Robert D., Hambrock Kenneth O., Rogers Arthur O.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Канад. пат. 517134, 4.10.55

Смесь L(+)- и D(—)-лизина разделяют на оптич. изомеры, выделяют желаемый изомер [L(+)-лизин], пропускают оставшийся маточный р-р через катионообменное в-во, содержащее сульфогруппу, и вымывают агент, с помощью которого разделяли смесь оптич. изомеров. Нагревают катионит, связанный с лизином, который преимущественно состоит из D(—)-изомера; при этом происходит рацемизация аминокислоты. Обрабатывают катионит р-ром NH_3, и из р-ра выделяют смесь L(+)- и D(—)-лизина. И. Ш

79238 П. Производные глутаминовой кислоты (Glutamic acid derivatives.) [International Minerals and Chemical Corp.]. Австрал. пат. 166442, 19.01.56

Патентуются соединения ф-лы $XOCCH_2CH_2CH(NHCOOCH_2CR=CH_2)COOH$ (**I**), где X—NH_2 или алкоксил, R—H, алкил или C_6H_5. Восстановлением амида N-карбоаллилокси-L-глутаминовой к-ты (**I**, X—NH_2, R—H, алкил или C_6H_5) получают L-глутамин. И. Ш.

79239 П. Алкоксиминокислоты. Хартунг (Alkoximino acids. Hartung Walter H.). Канад. пат. 516858, 27.09.55

Хлорангидриды α-алкоксиминокислот общей ф-лы $RC(=NOR')COCl$, где R′ и R⁰ — алкилы или аралкилы, получают действием $SOCl_2$ на к-ты ф-лы $RC(=NOR')COOH$. Из $C_6H_5CH_2C(=NOCH_2C_6H_5)COOH$ получен α-бензилоксимино-3-фенилпропионилхлорид, т. кип. 170—175°/1—2 *мм*. И. Ш

XUM

79240 П. Метилсиликат. Клапхаке, Требич (Methyl silicate. Klaphake W., Trebitsch F.) Австрал. пат. 166820, 23. 02.56

Для получения метилсиликата (I) к 100 *г* CH_3OH, содержащего 0,5 *г* воды, прибавляют 100 *г* $SiCl_4$ и смесь сразу же медленно фракционируют при 1 *ата*, избегая образования полисилоксанов. Фракцию с т. кип. 130—160°, содержащую **I**, собирают отдельно. Выход **I** 30—40% от общего выхода продуктов. А. Ж.

79241 П. Производство кремнийорганических соединений. Бидо, Дюмон (Production of organo-silicon derivatives. Bidaud Auguste F., Dumont Pierre) [Usines Chemiques Rhône-Poulenc.]. Канад. пат. 517226, 4.10.55

Реакцией смеси, состоящей по крайней мере из двух метилхлорсиланов (монометилтрихлорсилана, диметилдихлорсилана, триметилхлорсилана), с безводн. солью CH_3COOH получают смесь соответствующих метилсилилацетатов, которую разделяют на индивидуальные в-ва селективной дистилляцией, благодаря разнице в т-рах кипения компонентов указанной смеси. И. Ш.

79242 П. Способ разделения смесей алкилгалоидсиланов. Мертенс, Клеберг (Verfahren zur Trennung von Alkylhalogensilan-Gemischen. Mertens Willi, Kleeberg Wolfgang) [Siemens & Halske A-G.]. Пат. ФРГ 936038, 1.12.55

Способ состоит в обработке смеси алкилгалоидсиланов (в частности, смеси метилхлорсиланов, получаемой по контактному способу Рохова) этиленгликольмоноэтиловым эфиром (этилгликолем) с последующей дробной перегонкой продуктов р-ции, т-ры кипения которых сильно отличаются при давл. 10—15 *мм* (в случае метилхлорсиланов на ~50°). Покидающую реактор смесь метилхлорсиланов (в процессе Рохова) пропускают в распыленном виде через перегнанный технич. этилгликоль, после чего реакционную смесь нагревают с обратным холодильником в течение нескольких часов при 120—180° и перегоняют при давл. 12 *мм*. В результате получают $(CH_3)_2Si(OCH_2CH_2OC_2H_5)_2$, т. кип. 108—112°/12 *мм*, $n^{20}D$ 1,4076, $CH_3Si(OCH_2CH_2OC_2H_5)_3$, т. кип. 155—160°/12 *мм*, $n^{20}D$ 1,4210 и $Si(OCH_2CH_2OC_2H_5)_4$, т. кип 210—214°/12 *мм*, $n^{20}D$ 1,4228. Полученные продукты пригодны для получения (путем полного гидролиза) полисилоксановых смол определенного состава и для получения (путем частичного гидролиза) прочных покрытий на твердых телах или для нанесения полисилоксановой пленки толщиной в несколько молекулярных слоев для придания влагонепроницаемости. Я. К.

79243 П. Метод получения фторсиланов. Саммер (Method of preparing fluorosilanes. Sommer Leo H.) [Dow Corning Corp.] Пат. США 2713063, 12.07.55

Фторсиланы получают р-цией в-в общих ф-л $R_nSiO_{(4-n)/2}$ или $R_mSi(OR')_{4-m}$, или $R_xSi(OH)_{4-x}$, где R — остаток насыщ. алифатич. углеводорода (УВ), насыщ. галоидированного УВ, ароматич. УВ, галоидированного ароматич. УВ; R'—1-валентный остаток УВ, $n = 1 - 3$, $m = 0 - 3$, $x = 1 - 2$, с эфиратом BF_3 в среде $(C_2H_5)_2O$. Л. Г.

79244 П. Производство тетраэфиров пирофосфорной кислоты. Ланем, Смит (Production of tetraesters of pyrophosphoric acid. Lanham William M., Smith Percy L.) [Union Carbide and Carbon Corp.]. Пат. США 2718524, 20.09.55

Эфиры общей ф-лы $(RO)_2P(O)X$, где R — алкил, галоидалкил, моноциклич. арил или аралкил, а X — Cl или Br, взаимодействуя с безводн. солями органич. к-т, содержащих 1—3 группы—C(O)O—, образуют тетраэфиры пирофосфорной к-ты общей ф-лы $(RO)_2P(=O)OP(=O)(OR)_2$. Л. Г.

79245 П. Способ получения эфиров фосфорсодержащих кислот. Майер-Боде, Кёц (Verfahren zur Herstellung von Estern Phosphor enthaltender Säuren. Maier—Bode Hans, Kötz Gottfried (VEB Farbenfabrik Wolfen) Пат. ГДР 7290, 01,12.55

Эфиры Р-содержащих к-т получают р-цией в-в общей ф-лы $(R')(R^2)(R^3)P{=}X$ (R^1 и R^2 — одинаковые или различные алкоксил, арилоксил, аралкоксил или замещ. углеводородный остаток; R^3 — алкоксил или алкилмеркаптогруппа с $\leqslant 6$ атомами C; X—O или S) с в-вами общей ф-лы R^4Y (R^4 — замещ. углеводородный или гетероциклич. остаток; Y — реакционноспособный галоид) при нагревании, а также в присутствии катализаторов. 20 ч. О, О, О-триэтилтиофосфата (**I**), 13 ч. β-хлорэтилсульфида, 0,3 ч. Cu-порошка (**II**) и 100 ч. C_6H_5Cl (**III**) кипятят 20 час., по охлаждении фильтруют, от фильтрата при 5—10 *мм* рт. ст. отгоняют **III**, избыток **I** и β-хлорэтилэтилсульфида, в остатке получают 16 ч. О,О,О-диэтил-β-этилмеркаптоэтилового эфира **IV** (**IV** — тиофосфорная к-та), d^{20} 1,228. Аналогично получают из 32 ч. О,О,О-триметилтиофосфата, 22 ч. β-хлорэтилметилсульфида (**V**), 0,5 ч. **II** и 150 ч. **III** (18 час., кипение) — 28 ч. О,О,О-диметил-β-метилмеркаптоэтилового эфира **IV**, d^{20} 1,245; из 36 ч. триэтилфосфата, 26 ч. **V**, 0,6 ч. **II** и 200 ч. **III** (20 час., кипение) — 8 ч. диэтил-β-метилмеркаптоэтилового эфира фосфорной к-ты, d^{20} 1,150; из 32 ч. триметилтиофосфата, 22 ч. изоамилхлорида, 0,6 ч. **II** и 150 ч. C_6H_6 (50 час., кипение) — диметилизоамиловый эфир **IV**, d^{20} 1,052; из 40 ч. **I**, 25 ч. $C_6H_5CH_2Cl$, 0,8 ч. **II** и 150 ч. **III** (20 час., кипение) — 34 ч. диэтилбензилового эфира **IV**, d^{20} 1,135; из О,О,О-трибутилтиофосфата, $C_6H_5CH_2Cl$, **II** и **III** — дибутилбензиловый эфир **IV**; из 23 ч. О-фенил-О,О-диэтилтиофосфата, 13 ч. **V**, 0,5 ч. **II**, 100 ч. **III** — 21 ч. О-фенил-О-этил-О-метилмеркаптоэтилового эфира **IV**, d^{20} 1,200; из 26 ч. О,О-дифенил-О-этилтиофосфата, 13 ч. β-хлорметилэтилсульфида, 0,6 ч. **II**, 100 ч. **III** — 24 ч. О,О-дифенил-О (β-метилмеркаптоэтил)-ового эфира **IV**, d^{20}, 1,140: из 22 ч. О,О-диметил-О-фенилтиофосфата, 13 ч. **V**, 0,6 ч. **II**, 100 ч. **III** — 23,2 ч. О-метил-О-фенил-О-(β-метилмеркаптоэтил)-ового эфира **IV**, d^{20} 1,155. Полученные эфиры пригодны в качестве лечебных и флотационных средств, для борьбы с вредителями и как пластификаторы: преимуществом является их нейтр. характер. В. У.

79246 П. Внутримолекулярные сложные эфиры и амиды окси- или аминофосфиновых кислот. Смит (Intramolecular esters and amides of hydroxy or amino phosphinic acids. Smith Curtis W.) [Shell Development Co.]. Канад. пат. 516818, 20.09.55

Внутримолекулярные сложные эфиры или амиды углеводородфосфиновых к-т получают нагреванием соответствующих углеводородфосфиновых к-т, имеющих окси- или аминогруппу, содержащую по крайней мере 1 атом H и связанную с атомом C, входящим в открытую насыщ. углеродную цепь, заканчивающуюся атомом P, отделенным 2—3 атомами C от атома C, связанного с заместителем. В частности, приведены внутримолекулярный сложный эфир P-(углеводород)-3-оксиалканфосфиновой к-ты и внутримолекулярный амид 2-метил-3-аминопропанфосфиновой кислоты. В. У.

79247 П. Алкильные эфиры фосфон-*бис*- (β-цианэтил)-уксусной кислоты и фосфон-*бис*-(β-цианэтил)-ацетонитрила. Ладд (Alkyl esters of phosphonobis- (betacyanoethyl) acetic acid and of phosphonobis-(betacyanoethyl) acetonitrile. Ladd Elbert C.) [Dominion Rubber Co., Ltd]. Канад. пат. 512237, 26.04.55

Реакцией 2 молей акрилонитрила с 1 молем алкильного эфира фосфоноуксусной к-ты или фосфонацетонитрила получают, соответственно, триалкильный эфир фосфон-*бис*-(β-цианэтил)-уксусной к-ты или диалкильный эфир фосфон-*бис*-(β-цианэтил)-ацетонитрила. И. Ш.

79248 П. Получение ангидридов фосфинодитиокислот путем нагревания соответствующих кислот. Крейг, Миллер (Preparation of phosphinodithioic acid

XUM

anhydrides by heating the corresponding acids. Craig Willis G., Miller Clark O.) [The Lubrizol Corp.] Пат. США 2727067, 13.12.55

Ангидриды фосфинодитиокислот получают путем нагревания по крайней мере одной фосфинодитиокислоты общей ф-лы $R'(R)P(S)SH$ (R и R' — одинаковые или различные органич. остатки, не имеющие функциональных групп и связанные с атомом P через атом C) выше т-ры $\sim 100°$, но ниже т-ры разложения составных частей реакционной смеси; при р-ции выделяется H_2S. В. У.

79249 П. O,O,O',O'-Тетраалкил-S,S'-оксидиалкилен-*бис*-тиофосфаты. Флетчер, Флетчер (O,O,O',O'-tetraalkyl S, S'-oxydialkylene bis (thiophosphates). Fletcher John H., Fletcher Beatrice, S.) [American Cyanamid Co.]. Канад пат. 515666, 16.08.55

O,O,O',O'-Тетраалкил-S, S'-оксидиалкилен-*бис*-(тиофосфаты), имеющие общую ф-лу $[(RO)_2P(X)S(CH_2)_n]_2X$ (R — алкил или арил; X—S или O; $n \leqslant 3$), получают р-цией фосфорнокислых эфиров общей ф-лы $(RO)_2P(X)SY$ (Y—щел. металл) с галоидозамещ. в-вами общей ф-лы $[Z(CH_2)_n—]_2X$ (Z—Cl или Br). Получены O,O, O',O'-тетраэтил- S,S'-тиодиметилен- и O,O,O',O'-тетраэтил- S,S'-оксидипропилен-*бис*-(дитиофосфат) В. У.

79250 П. S-(1,2-Дикарбалкоксиэтил)-O,O-диалкилдитиофосфаты. Кассади (S-(1,2-dicarbalkoxyethyl)-O,O-dialkyl dithiophosphates. Cassaday Jack T.) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 515664, 16.08.55

S-(1,2-Дикарбалкоксиэтил)-O = O-диалкилдитиофосфаты общей ф-лы $R'O(R^2O)P(S)SCH(COOR^3)CH_2COOR^4$ (R^1 и R^2 — алкил или арил; R^3 и R^4 — H, алкил или арил) получают р-цией кислого эфира дитиофосфорной к-ты общей ф-лы $R'O(R^2O)P(S)SH$ с ненасыщ. в-вом общей ф-лы $R^3OOCCH{=}CHCOOR^4$. Приведено в частности: а) получение S-(1,2-дикарбофеноксиэтил)-O,O-диэтилового эфира дитиофосфорной к-ты и б) проведение р-ции в присутствии третичного алифатич. амина (катализатор). В. У.

79251 П. Способ непрерывного или полунепрерывного получения смесей магнийорганических соединений. Го (Procédé de préparation en semicontinu ou en continu des dérivés organomagnésiens mixtes. Gault H.) [Centre National de la Recherche Scientifique]. Франц. пат. 1047330, 14.12.53 [Chem. Zbl. 1955, **126**, № 36, 8497 (нем.)]

Вещество в жидком виде (напр., эфир. р-р органич. галоидсодержащего соединения) понемногу смешивают с Mg и удаляют продукт р-ции по мере его образования. В. У.

79252 П. Способ получения органических соединений алюминия и бериллия. Циглер, Геллерт (Verfahren zur Darstellung organischer Verbindungen des Aluminiums und Berylliums. Ziegler Karl, Gellert Hans-Georg). Пат ФРГ 917006, 23.08.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 22, 5179 (нем.)]

Органические соединения Al или Be получают р-цией в-в общей ф-лы $M(R)_n$ (M — атом Al или Be, n — валентность металла; R—H или углеводородный остаток), а также в форме комплексов их с гидридами или алкилами щел. металлов или с эфиром, амином или тиоэфиром, при р-ции их с олефинами, которые имеют одну или несколько двойных связей и могут содержать ароматич. или гидроароматич. заместители или содержать двойную связь в изоциклич. кольце. Р-цию можно проводить в присутствии или в отсутствие р-рителя, а также при нагревании под давлением, причем выбирают такую т-ру, чтобы избежать вторичных превращений исходных или конечных в-в. Кол-ва реагирующих в-в и длительность р-ции выбирают так, чтобы в образующиеся продукты присоединения компоненты р-ции вступали в соотношении, соответствующем низшему кратному их валентностей. 30 *г* 65%-ного AlH_3, содержащего эфир, в атмосфере N_2 подвергают р-ции с 200 *г* $(CH_3)_2C{=}CH_2$ при 60—65° в течение 6—8 час., после отдувки избытка $(CH_3)_2C{=}CH_2$ перегонкой в вакууме получают две фракции: $Al(изо\text{-}C_4H_9)_3$, т. кип. 33—35°/0,1—0,15 *мм*, и при увеличении вакуума—$Al\text{-}(изо\text{-}C_4H_9)_3$-эфират, т. кип. 58—59°/$10^{-3}$ *мм*; выход обоих в-в 81%. В. У.

79253 П. Получение метилоловохлоридов. Смит (Preparation of methyl tin chlorides. Smith Frederick A.) [Union Carbide and Carbon Corp.] Канад. пат. 517018, 27.09.55

Метилоловохлориды получают р-цией CH_3Cl с Sn. В частности указаны: применение CH_3Cl в парообразном состоянии, применение Sn в расплавленном виде и проведение р-ции при 300 —500°. В. У.

79254 П. Способ получения тетраэтилсвинца. Шапиро, Де-Уитт (Verfahren zur Herstellung von Bleitetraäthyl. Shapiro Hymin, De Witt Earl George) (Ethyl Corp.) Пат. ФРГ 937350, 05.01.56

$Pb(C_2H_5)_4$ получают р-цией 3-компонентного сплава из 5—35% Na, 0,1—5% (1—2%) K (всего 48—52 ат.% Na и K в сумме) и Pb с C_2H_5Cl в присутствии катализатора (типа ацетона) при т-ре $< 100°$ (60—100°) под давлением, при котором C_2H_5Cl при т-ре р-ции находится в жидком состоянии, в течение <8 час. (0,25—8 час.) В аппарат с приспособлением для регулирования давления вводят 100 ч. 3-компонентного сплава, содержащего равные атомные части Pb и щел. металлов, в том числе 1,5% K, 193 ч. C_2H_5Cl и 1 ч. ацетона, нагревают 2 часа при 80° под давл. 5,6 *ат*; получают $Pb(C_2H_5)_4$, выход 97%. Приведены табличные данные о выходах $Pb(C_2H_5)_4$ в зависимости от состава сплава, т-ры и примененного катализатора. Максим. выход 98% достигается при применении сплава из Pb, Na и 1,5% K при 100° в присутствии ацетона; известные выходы получаемые обычно с применением NaPb-сплава, составляют $\sim 88\%$. Приведен график влияния т-ры на выход $Pb(C_2H_5)_4$ с применением катализатора и без него. В. У.

79255 П. Усовершенствование способа выделения тетраалкилсвинца. Блицер, Браун (Mejoras en el procedimiento para la recuperacion de compuestos de plomo tetraalquilico. Blitzer Sidney Milton, Brown Orland Morgan) [Ethyl Corp.]. Мекс. пат. 55295, 14.03.55

Для выделения тетраалкилсвинца из сухой реакционной массы ее подвергают действию воды. Тетраалкилсвинец тут же удаляют. Приведена схема аппарата. И. Г.

79256 П. Производные циклопентадиена. (Cyclopentadiene compounds) [Younghusband, Barnes & Co., Ltd]. Австрал. пат. 166837, 23.02.56

Взаимодействием циклопентадиена (**I**) или дициклопентадиена, расщепленного до **I**, в жидко-газовой фазе с высыхающими или полувысыхающими маслами получают производные **I**; при этом **I** образует газовую фазу, а масло — жидкую фазу. В. У.

79257 П. Производство β-ионилиденкротоновой кислоты. Шварцкопф (Production of beta-ionylidene crotonic acid. Schwarzkopft Otto) [William R. Warner and Co., Inc.]. Канад. пат. 515936, 23.08.55

Продукт, образующийся при р-ции 1 моля β-ионона с 1,7—2,3 моля (2 молями) эфира ω-галоидкротоновой к-ты (напр., метилового или этилового эфира ω-бромкротоновой к-ты или метилового эфира ω-иодкротоновой к-ты) в безводн. среде в присутствии 1,7—2,5 *г-атома* (2 *г-атомов*) Zn, обрабатывают в-вом, являющимся донором протонов (*n*-толуолсульфокислотой). Получающийся эфир β-ионилиденкротоновой к-ты, имеющий УФ $\lambda_{макс} \sim 318$ *мμ* (гексан), гидролизуют и выделяют β-ионилиденкротоновую кислоту. И. Ш.

79258 П. Каталитический синтез ароматических углеводородов из CO и H₂. Силиг, Уэк (Catalytic synthesis of aromatic hydrocarbons from CO and H_2. Seelig Herman S., Weck Herman I. [Standard Oil Co.]. Пат. США 2727055, 13.12.55

Ароматические углеводороды (АУ) получают из CO и H_2 при 400—510° в присутствии Al_2O_3-катализатора, практи-

XUM

чески свободного от окисла щел. металла и полученного обработкой амальгамированного Al подкисленной водой. Золь Al_2O_3 осаждают р-ром электролита, не содержащего атомов щел. металла, и сушат. Приведен график зависимости выхода АУ от т-ры процесса и содержания Na_2O в катализаторе. Выход 54, 39 и 10 *г* АУ из 1 *нм*^{3} получен при 477,427 и 483° и содержании Na_2O 0,04, 0,1 и 0,5% соответственно. Ю. Г.

79259 П. Способ получения *п*-ксилола. Шефер (Verfahren zur Herstellung von p-Xylol. Schäfer Georg) [Chemische Werke Hüls A.-G.]. Пат. ФРГ 933984, 6.10.55

п-Ксилол получают пиролизом галоидпроизводных изобутана и (или) изобутилена общих ф-л $XCH_2CH(CH_3)CH_2Y$ или $XCH_2C(CH_3)=CHY$ (X—галоид; Y—H или галоид) в парообразном состоянии, а также при разбавлении H_2 или инертными газами. Пары металлилхлорида (I) при 490—500° пропускают над гранулированным $CaCl_2$ со скоростью 800 *г/л* катализатора в 1 час, в р-цию входит 49,5% I, выход *п*-ксилола ~45%, считая на прореагировавший I. Через кварцевую трубку (диам. 40 *мм*, длина 1 *м*) с электрич. обогревом при 480—500° пропускают 180 *г* паров I в 1 час; из 465 *г* пропущенного I получают 366 *г* темной жидкости, перегонкой которой выделяют 274 *г* I, 72 *г* ксилольной фракции и 18 *г* высококипящих масел; из ксилольной фракции обработкой 3 *мл* 96%-ной H_2SO_4 нагреванием с тонзилом (алюмосиликатный катализатор) до т-ры кипения и перегонкой выделяют 64 *г* *п*-ксилола, выход 57%, т. кип. 138°, d_4^{20} 0,862. Аналогично пропусканием I над измельченным Al_2O_3 (величина зерна 3—5 *мм*) при 510° со скоростью 400 *г/л* реакционного пространства в 1 час получают *п*-ксилол, выход 47,4%, превращение 57,5%. В. У.

79260 П. Способ концентрирования ксилолов. Шумейкер (Xylenes concentration process. Shoemaker Bernard H.) [Standard Oil CO.]. Пат. США 2727078, 13.12.55

Патентуется улучшение способа выделения *м*-ксилола (I) из смеси углеводородов, ароматич. часть которых содержит в основном I и по крайней мере еще один изомерный ксилол (ИК), путем образования р-ра комплексных соединений этих ксилолов с жидким HF и BF_3. Улучшение состоит во введении в указанный р-р I жидкости, не содержащей значительного кол-ва BF_3, причем одновременно вводят р-ритель, избирательно освобождающий ИК из его комплекса с HF и BF_3. Освобожденный таким образом ИК переводят в жидкую фазу, нерастворимую в указанном р-ре, и отделяют ее. Приведена схема процесса. В. У.

79261 П. Изомеризация *о*-дихлорбензола. Маттано (Isomerization of ortho-dichlorobenzene. Mattano Leonard A.) (Standard Oil Co.). Пат. США 2727075, 13.12.55

о-Дихлорбензол нагревают с 5—10 вес.% $AlCl_3$ при 100—200° (179—200°) и давлении, достаточном для поддержания реакционной массы в жидком состоянии; получают смесь изомерных дихлорбензолов со значительным содержанием *м*-изомера. Л. Г.

79262 П. Производство фенола. Бьюли (Manufacture of phenol. Bewley Thomas) [Hercules Powder Co.]. Пат. США 2727074, 13.12.55

При получении фенола (I) каталитич. разложением гидроперекиси кумола I отделяют от $C_6H_5CCCH_3$, экстрагируя реакционную смесь водн. р-ром щелочи, содержащим <0,15*г/мл* NaOH. Из водн. фазы (р-р фенолята Na) выделяют I, из органич. фазы перегонкой выделяют практически чистый $C_6H_5COCH_3$. Приведена схема процесса. Ю. Г.

79263 П. Диалкилфенолы (Dialkylated phenols.) [Wingfoot Corp.] Австрал. пат. 166019, 01.12.55

Реакцией фенола одновременно с двумя олефинами (один олефин — *трет*-октен или *трет*-нонен, другой изобутилен или *трет*-пентен) получают алкилированный фенол, преобладающими заместителями в котором являются *трет*-октил и *трет*-нонил. Указанным методом получен 2,4-ди-*трет*-октил-6-*трет*-бутилфенол. Продукты используют для предотвращения старения резины. И. Ш.

79264 П. Получение *трет*-бутилгидрохинона. Янг, Роджерс (Preparation of tertiary butyl hydroquinone. Young De. Walt S., Rodgers George F.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2722556, 1.11.55

Моно-*трет*-бутилгидрохинон получают р-цией (в присутствии фосфорной к-ты, при повышенной т-ре и перемешивании) гидрохинона с изобутиленом или *трет*-C_4H_9OH, смешанным с ароматич. углеводородом, имеющим 6—8 атомов С. Г. М.

79265 П. Производство гидроперекисей диизопропилбензола. Хокинс, Куин, Солт (Manufacture of diisopropylbenzene hydroperoxides. Hawkins Edwin George Edward, Quin Denis Cheselden, Salt Francis Edward) [Hercules Powder Co.]. Пат. США 2715646, 16.08.55

Гидроперекиси диизопропилбензола (I—диизопропилбензол) получают, вводя I в практически гомог. жидкой фазе при 110—140° в тесный контакт с газами, содержащими O_2. При этом не применяют других катализаторов окисления, кроме органич. гидроперекисей. К реакционной смеси прибавляют щел. в-ва (для нейтр-ции кислых в-в, образующихся в процессе окисления). Дигидроперекиси *п*-I и *м*-I выделяют из жидкой реакционной смеси, остаток обрабатывают водн. р-ром NaOH (кон-ция > 15%), при этом выпадает Na-соль моногидроперекиси *п*-I. Моногидроперекись *м*-I выделяют из ее р-ра в неизмененном I. В. К.

79266 П. Способ выделения галоидметил-(4-оксифенил)-кетонов. Винтерхальдер (Verfahren zur Isolierung von Halogenmethyl-(4-oxy-phenyl)-ketonen. Winterhalder Ludwig) [Byk-Gulden Lomberg, Chemische Fabrik G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 935363, 17.11.55

Для выделения галоидметил-(4-оксифенил)-кетона из смесей, содержащих также 2-окси-изомер и незамещ. фенол (в р-циях фенолов с галоидангидридами α-галоидуксусных к-т по Фризу в присутствии катализатора Фриделя—Крафтса) смесь обрабатывают галоидированным алифатич. углеводородом с 1—4 атомами С, в частности 1,1,2,2-$C_2H_2Cl_4$, $CHCl=CHCl$, $C_2H_4Br_2$, $CHCl=CCl_2$, CCl_4, $CHCl_3$, CH_2Br_2, C_2H_5Br, *изо*-C_3H_7Br, $C_3H_6Cl_2$, 1,2,3-$C_3H_5Cl_3$, 2,3-$C_4H_8Br_2$ или 1,1,2,2-$C_4H_6Cl_4$, в которых 2-оксисоединение очень легко растворимо, а 4-оксисоединение практически нерастворимо при т-ре ~20° и выделяется в виде кристаллов; для завершения кристаллизации смесь охлаждают до 0—10°. Кристаллы очищают перекристаллизацией из того же р-рителя. Из маточного р-ра выделяют 2-оксисоединение обработкой р-ра незамещ. алифатич. углеводородом, в частности петр. эфиром или пентаном, или отгонкой р-рителя и перекристаллизацией остатка из петр. эфира. Можно также проводить р-цию конденсации по Фризу в среде галоидированного алифатич. углеводорода; в этом случае продукт р-ции освобождают от катализатора промывкой к-той. Смесь из равных частей *о*- и *п*-окси-ω-хлорацетофенона и небольшого кол-ва фенола обрабатывают при 30—40° 2,5-кратным кол-вом (по весу) CCl_4 и охлаждают при перемешивании. Через некоторое время выделяются количественно почти чистые кристаллы пара-изомера, т. пл. 147°; из маточного р-ра после упаривания и охлаждения выделяются кристаллы орто-изомера, т. пл. 73° (из сп.). К смеси *о*- и *п*-окси-ω-иодацетофенона добавляют равное кол-во трихлорэтилена, р-р охлаждают при перемешивании; *п*-окси-ω-иодацетофенон выпадает в виде бледножелтых кристаллов, т. пл. 130°. *о*-Окси-ω-иодацетофенон выделяют из маточного р-ра удалением р-рителя, т. пл. 65° (из сп.). Я. К.

XUM

79267 П. Усовершенствования в области получения бромфенилцианакриловых кислот и их производных. Лиджетт, Вулф (Ameliorations concernant les acides bromo-phenyl-cyanoacryliques et leurs dérivés. Ligett Waldo B., Wolf Calvin N.) [Ethyl Corp.]. Франц. пат. 1081262, 17.12.54 [Chimie et industrie, 1955, **74**, № 6, 1221 (франц.)]

м- или *п*-Бромобензальдегид конденсируют с соединением общей ф-лы $NCCH_2COYZ$, где Y—O или S, а Z—H, группа, образующая сложный эфир, группа или элемент, образующие соль. Продукт р-ции можно вводить в р-цию с в-вом, образующим сложный эфир или соль. Р-цию проводят в водн. среде при повышенной т-ре, предпочтительно при перемешивании. Я. К.

79268 П. Способ получения фталимидометильных соединений. Бутенандт, Реннер, Хенекка, Тимлер (Verfahren zur Herstellung von Phthalimidomethylverbindungen. Butenandt Adolf, Renner Ulrich, Henecka Hans, Timmler Helmut) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 933339, 22.09.55

Указанные соединения получают р-цией четвертичных солей оснований Манниха из кетонов, гетероциклич. в-в или фенолов с фталимидом (**I**) в присутствии молярного кол-ва щелочи и органич. р-рителя. При приливании 57,5 *г* 1-диметиламинобутанона-3 к р-ру 70 *г* диметилсульфата в 300 *мл* абс. диоксана при охлаждении льдом выпадает четвертичная соль, ее быстро нагревают до 50°, дают охладиться (при перемешивании) до 20° и в течение 2 час. прибавляют 93 *г* К-фталимида (**II**), затем нагревают 20—24 часа при 80—90° (пока т-ра плавления осадка, получаемого при разбавлении пробы водой, не достигнет ~108—112°) и выливанием в 2 *л* воды выделяют γ-кетобутилфталимид, выход 71,2%, т. пл. 111—112° (из разб. CH_3OH). 30 *г* сульфометилата грамина длительно кипятят с 18,5 *г* **II** в 150 *мл* спирта, по охлаждении выделяют 20 *г* β-фталимидометилиндола, т. пл. 182° (из сп.). К 78 *г* α-(N-диметиламинометил)-циклогексанона в 500 *мл* спирта при 0° прибавляют 63 *г* диметилсульфата и быстро нагревают до 60°, по охлаждении прибавляют 73,5 *г* **I** и р-р 12,5 *г* Na в 250 *мл* спирта, несколько часов кипятят при размешивании, отфильтровывают непрореагировавший **I**, маточный фильтрат упаривают, экстрагируют эфиром и после промывки разб. NaOH и испарения эфира получают 1-фталимидометилциклогексанон-2, выход 54,5%, т. пл. 134° (из разб. сп.). Аналогично из α-(N-диметиламинометил)-циклопентанона получают 1-фталимидометилциклопентанон-2, выход 42,3%, т. пл. 109—111° (из ацетона+петр. эф.). Из 17,9 *г* 2-диметиламинометил-4,6-диметилфенола и 15 *г* CH_3J в 100 *мл* эфира при 20° получают соответствующую четвертичную соль, т. пл. 172°. Кипячением 32,1 *г* этой соли с 18,5 *г* **II** в 100 *мл* спирта 16 час. получают 2-фталимидометил-4,6-диметилфенол, выход 64%, т. пл. 156° (из сп.). Получаемые фталимидометильные соединения пригодны в качестве промежуточных продуктов. В. У.

79269 П. Усовершенствование способа получения трихлординитробензола. Лигетт, Вулф, Дитмар (Mejoras en o relactionadas con el triclorodinitrobenceno. Ligett Waldo Buford, Wolf Calvin Newton, Dittmar Harry Richard) [Ethyl Corp.] Мекс. пат. 55258, 14.03.55

Трихлординитробензол получают нитрованием трихлорбензола смесью HNO_3 и H_2SO_4, содержащей 3—10% воды. И. Г.

79270 П. Замещенные аминодифениламины. Уэйнмейр (Substituted aminodiphenylamines. Weinmayr Viktor) [E. I. du Pont de Nemours & Co.]. Пат. США 2714614. 02. 08. 55

4-Аминодифениламины общей ф-лы $4\text{-}AC_6H_4NHC_6H_4X$ (X — Алкил или алкоксигруппа с 1—4 атомами C, а A — амино-, фениламино-, моноалкиламино-, диалкиламино- или *п*-алкилфениламиногруппа с 1—4 атомами C в каждом алкиле) получают гидрированием в р-ре с pH > 4 и в присутствии катализатора (Pd или Pt) смеси из соединения ф-лы YC_6H_4X и соединения ф-лы $n\text{-}AC_6H_4X'$, где Y — нитро- или гидроксиламиногруппа, X' — H или алкоксигруппа с 1—4 атомами G. Я. К.

79271 П. Стабилизация алкилированных фенилендиаминов. Тейлор, Дейвис, Уорд (Stabilization of alkylated phenylene diamines. Taylor Artur. W. C., Davies Ivor A., Ward Stanley) [Imperial Chemical Industries, Ltd.]. Англ. пат. 717680, 03.11.54 [J. Appl. Chem., 1955, № 5, 1768 (англ.)]

Диамины, напр. *п*-(*втор*-$C_4H_9NH)_2C_6H_4$, *п*-(*изо*-$C_3H_7NH)_2C_6H_4$ или *п*-(*изо*-$C_3H_7NH)C_6H_4N(CH_3)_2$, предохраняют от окисления и окрашивания при хранении обработкой основаниями, напр. алкоголятами или гидроокисями щел. металлов, гидроокисями тетраалкиламмониев или триалкиламинами (или перегонкой в присутствии одного из этих оснований) в кол-ве ⩽1 вес. %. 500 *г* неочищ. *п*-(*втор*-$C_4H_9NH)_2C_6H_4$ обрабатывают р-ром 10 *г* NaOH в 30 *мл* воды и 15 *мл* CH_3OH и перегоняют. Полученный продукт не меняет окраску в течение 4 недель (в атмосфере N_2), в то время как необработанный продукт краснеет через одну неделю. Л. Г.

79272 П. Получение эфиров ароматических сульфокислот. Уолдрон, Франклин (Process for preparing aromatic sulfonic esters of branched chain aliphatic alcohols. Waldron William R., Franklin Richard C.) [E. I. du Pont de Nemours & Co.]. Пат. США 2728788, 27. 12. 55

Соответствующие эфиры ароматич. сульфокислот получают р-цией алкоголятов щел. металлов первичных или вторичных спиртов, имеющих разветвленное строение и содержащих 3—6 атомов C, с хлорангидридами ароматич. сульфокислот при 10—30° в присутствии органич. разбавителя. Л. Г.

79273 П. Стабилизация 4,6-диаминометаниловой кислоты. Тулагин (Storage stable 4,6-diamino metanilic acids. Tulagin Vsevolod) [General Aniline & Film Corp.]. Пат. США 2727062, 13. 12. 55

Устойчивый при хранении продукт получают кристаллизацией 4,6-диаминометаниловой к-ты из водн. р-ра, содержащего сульфит и бисульфит щел. металла. Л. Г.

79274 П. Способ получения β-хлорэтилсульфонов. Хейна, Рименшнейдер (Verfahren zur Herstellung von β-Chloräthylsulfonen. Heyna Johannes, Riemenschneider Wilhelm) [Farbwerke Hoechst, vormals Meister Lucius & Brüning.]. Пат. ФРГ 887505, 24.08.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 22, 5181 (нем.)]

β-Хлорэтилсульфоны общей ф-лы $RSO_2CH_2CH_2Cl$ (R— алкил или циклич. остаток; группа — $SO_2CH_2CH_2Cl$ может содержаться в молекуле один или несколько раз) получают обработкой Cl_2 или Cl_2-выделяющими средствами β-оксиэтилсульфида или β-оксиэтилсульфоксида в присутствии HCl. Из бензол-β-оксиэтилсульфида обработкой NaOCl и HCl при 10—20° получают бензол-β-хлорэтилсульфон, выход 90%, т. пл. 54—55°. Из 4-метилбензол-1-(β-оксиэтилсульфида) 4-метилбензол-1-(β-хлорэтилсульфон), т. пл. 77—78°. Из 2-нитробензол-1-(β-оксиэтилсульфида) 2-нитробензол-1-(β-хлорэтилсульфон), т. пл. 97°. Получены 4-нитробензол-1-(β-хлорэтилсульфон) т. пл. 129—130°; 2,4-динитробензол-1-(β-хлорэтилсульфон), т. пл. 122°; 4-хлорбензол-1-(β-хлорэтилсульфон), т. пл. 98—99°; 2-нитро-4-трифторметил-1-(β-хлорэтилсульфон), т. пл. 100—101°. Из 2-нафтил-(β-оксиэтилсульфида) получен 2-нафтил-(β-хлорэтилсульфон), т. пл. 97—98°; из 2-нитробензол-4-(β-оксиэтилсульфон)-1-(β-оксиэтилсульфида) (т. пл. 107°) 2-нитробензол-4-(β-оксиэтилсульфон)-1-(β-хлорэтилсульфон), т. пл. 138°; из бензол-1,3-*бис*-(β-оксиэтилсульфида) — бензол-1,3-*бис*-(β-хлорэтилсульфон), т. пл. 119°; из 3-(β-оксиэтилсульфид)-бензойной

к-ты — 3-(β-хлорэтилсульфон)-бензойная к-та, т. пл. 189—190°; из бензил-β-оксиэтилсульфида — бензил-β-хлорэтилсульфон, т. пл. 96°; из 1-аминоантрахинон-2-(β-оксиэтилсульфида) — 4-хлор-1-аминоантрахинон-2-(β-хлорэтилсульфон), красные иглы, т. пл. 236° (из ксилола). Полученные сульфоны пригодны в качестве полупродуктов для получения красителей, текстильных вспомогательных в-в, пластич. масс и средств для борьбы с вредителями. В. У.

79275 П. Способ получения новых силилфеноксиспиртов. Спейер (Verfahren zur Herstellung von neuen Silylphenoxyalkoholen. Speier John Leopold) [Dow Corning Corp.]. Пат. ФРГ 930754, 25.07.55

Силилфеноксиспирты общей ф-лы $(CH_3)_3SiC_6H_4OCH_2$-$CHR'OH$ (R' — H или CH_3) получают гидролизом разб. к-той (водн. HCl) эфиров общей ф-лы $(CH_3)_3SiC_6H_4$-$OCH_2CHR'OSiR_3$, где R — алкил, арил, алкенил, алкинил, аралкил или нафтил; продуктами р-ции являются желаемый спирт и гексаорганич. дисилоксан. Исходные эфиры получают кипячением $(CH_3)_3SiCl$ (**I**) и Na в толуоле с соединениями общей ф-лы $R_3SiOCHR'CH_2$-OC_6H_4Cl, которые, в свою очередь, получают р-цией соединений ф-лы R_3SiCl, в частности **I**, со спиртами ф-лы $ClC_6H_4OCH_2CHR'OH$, напр., 2-[*n*-(или *o*-) хлорфенокси]-этанолом или 1-(*n*-хлорфенокси)-пропанолом-2, предпочтительно в отсутствие воды и присутствии акцептора HCl, напр. C_5H_5N или NH_3. К охлажд. р-ру 232 *г* 1-(*n*-хлорфенокси)-пропанола-2 в 200 *мл* сухого толуола и 99 *г* C_5H_5N медленно добавляют при взбалтывании 150 *г* **I**, отделяют выпавший $C_5H_5N \cdot HCl$. фильтрат смешивают со 150 *г* **I**, смесь медленно добавляют при энергичном перемешивании к 62 *г* плавленого Na в кипящем толуоле, дополнительно кипятят 2 часа, фильтруют и, после отгонки толуола и избыточного **I**, получают 1-(*n*-триметилсилилфенокси)-2-пропокситриметилсилан, *n*-$(CH_3)_3SiC_6H_4OCH_2CH(CH_3)OSi$-$(CH_3)_3$, т. кип. 176°/24 *мм*, $n^{25}D$ 1,4772, d^{25} 0,924, уд. преломление 0,3057. 123 *г* полученного эфира гидролизуют в водн. спирте, продукт р-ции растворяют в *н*-C_6H_{14}, высушивают и охлаждают; выделяются кристаллы 1-(*n*-триметилсилилфенокси)-пропанола-2, *n*-$(CH_3)_3$-$SiC_6H_4OCH_2CH(CH_3)OH$, выход 72 *г*, т. пл. 57—59°, после перекристаллизации т. пл. 62—63°. Аналогично получены: 2-(*o*-триметилсилилфенокси)-этокситриметилсилан, т. кип. 166°/24 *мм*, $n^{25}D$ 1,4818, d^{25} 0,9449, уд. преломление 0,3016; 2-(*n*-триметилсилилфенокси)-этокситриметилсилан, т. кип. 172°/26 *мм*, $n^{25}D$ 1,4827, d^{25} 0,935, уд. преломление 0,3053; *o*-триметилсилилфеноксиэтанол, т. кип. 106°/0,8 *мм*, $n^{25}D$ 1,5157, d^{25} 1,012. уд. преломление 0,2983; *n*-триметилсилилфеноксиэтанол, т. кип. 128°/0,7 *мм*, $n^{25}D$ 1,5151, d^{25} 1,001, уд. преломление 0,3013. Я. К.

79276 П. Получение диарилтреххлористого фосфора хлорированием дитиофосфиновой кислоты или ее хлорангидрида. Крейг, Хиггинс (Preparation of di-aromatic trichlorophosphoranes by the chlorination of a phosphinodithioic acid or a phosphinothioic chloride. Craig Willis G., Higgins William A. [The Lubrizol Corp.]. Пат. США 2727073, 13.12.55

Соединения ф-лы $RR'PCl_3$, где R и R' — одинаковые или разные ароматич. радикалы, каждый из которых связан с P через атом C бензольного кольца, получают хлорированием в-в ф-лы $RR'P(=S)SH$ или $RR'P(=S)Cl$. И. Ш.

79277 П. Производство 4-амино-1,8-нафталимид-3-сульфокислот. Малвани, Шрейдер (Production of 4-amino-3-sulfo-1,8-naphthalimides. Mulvaney John F., Shrader Marvin O.) [General Aniline & Film Corp.]. Пат. США 2715126, 9. 08. 55

Указанные в-ва получают, сульфируя 4-амино-1,8-нафталимид, в котором имидный атом N связан с алкилом аралкилом или арилом, $HOSO_2Cl$ при 95—125° в присутствии инертного растворителя. Л. Г.

79278 П. N-Флуоренил-N-алкил-β-галоидалкиламины. Ривешл (N-fluorenyl N-alkyl β-haloalkyl amines. Rieveschl George, Jr) [Parke, Davis and Co.]. Канад. пат. 511248, 22. 03. 55

Галоидгидраты N-флуоренил-N-алкил-β-галоидалкиламинов общей ф-лы (**I**) (R—низший алкил или низший алкенил; R' — H или метил; R'' — X,HX; где X — Cl или Br) получают обработкой соответствующих N-флуоренил-N-алкил-β-оксиалкиламинов общей ф-лы **I** (R'' — оксигруппа) хлорирующими или бромирующими средствами, напр. HBr- к-той с постоянной т-рой кипения. В. У.

79279 П. Соединения ряда тетрагидрофурана и методы их производства. Бейкер, Мак-Эвой (Tetrahydrofuryl compounds and methods of making the same. Baker Bernard R. McEvoy Francis J.) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 516690, 20. 09. 55

Соединения ф-лы $OCH_2CH_2CH_2CHCH(X)CH_2COOY$ (X — NH_2 или ацилированная аминогруппа, Y — катион) и их соли получают р-цией соединений ф-лы $OCH=CHCH=CCH(X)CH_2COOY$ с H_2 в присутствии металла VII группы периодической системы, служащего катализатором; р-цию ведут до тех пор, пока не поглотится ⩽2*экв* H_2. Патентуются псевдо-β-тетрагидрофурил-β-аланин и псевдо-β-тетрагидрофурил-β-бензоиламинопропионовая кислота. И. Ш.

79280 П. Получение 2,5-диалкокси-2,5-дигидрофуранов электролизом. Клаусон-Кос, Лимборг (Electrolytic preparation of 2,5-dialkoxy-2,5-dihydrofurans. Clauson-Kaas Niels Konrad Friedrich Wilhelm, Limborg Franz) [Sadolin and Holmblad A/S]. Пат. США 2714576, 2.08.55

Способ произ-ва 2,5-диалкокси-2,5-дигидрофуранов ф-лы $OC(OR)R^1C(R^2)=CR^3CR^4(OR)$ (R — алкил с 1—5 атомами C; R^1, R^2, R^3 и R^4 — H или алкилы с 1—4 атомами C) без образования замещ. производных состоит в электролизе р-ра, содержащего производное фурана ф-лы $OC(R^1)=CR^2C(R^3)=CR^4$, спирт ф-лы ROH и электролит, растворимый в этом р-ре, при достаточно низкой т-ре, необходимой для получения указанного продукта. И. Ш.

79281 П. Получение ненасыщенных сернистых органических соединений. Гринсфелдер, Мур (Production of unsaturated organic sulfur compounds. Greensfelder Bernard S., Moore Robert J.) [Shell Development Co.]. Канад. пат. 511265, 22. 03. 55

Ненасыщенные органич. соединения, содержащие тиофеновый цикл (напр., тиофен), получают пропусканием углеводорода, имеющего ⩾4 атомов C, содержащего алифатич. олефиновый атом C, связанный простой связью с ненасыщ. атомом C (напр., бутадиена) вместе с молярным избытком H_2S при ~400—750° над катализатором, состоящим в меньшей части из элемента 1-го переходного ряда периодической системы, в соединении с большим кол-вом активированной Al_2O_3. Бензтиофен получают пропусканием стирола с молярным избытком H_2S при ~575—650° над катализатором из Fe- окиси и активированной Al_2O_3; алкилзамещ. бензтиофен получают из алкилзамещ. стирола, содержащего в ядре незамещ. атом H в орто-положении к олефиновой боковой цепи, в присутствии катализатора из элемента 1-го переходного ряда периодической системы, нанесенного на адсорбирующий материал, при т-ре ~ 400—750°. В. У.

79282 П. Способ получения N-(2'-теноил)-метилгексаметилентетраммонийбромида. Герман (Procedimiento

XUM

para preparar bromuro de N-(2′-tenoil) metil hexametilenotetraminio. H e r m a n E d w a r d C.) [E. I. Du Pont de Nemours and Co.]. Мексик. пат. 55596, 21. 07. 55

Продукт присоединения уротропина к ω-бром-2-ацетилтиофену получают следующим образом: 2-ацетилтиофен бромируют Br_2 в среде лед. CH_3COOH при освещении УФ-лучами, перемешивании и 15—20°; смесь выливают в холодную воду, масло отделяют, водн. слой извлекают $CHCl_3$. Экстракт объединяют с отделенным маслом, промывают р-ром $NaHCO_3$ (до нейтр. р-ции), затем водой и сушат над Na_2SO_4. Сухой р-р прибавляют к смеси уротропина с $CHCl_3$ и перемешивают 4 часа при т-ре ~60°. Реакционную массу охлаждают, отделяют осадок, промывают его абс. спиртом, затем эфиром и сушат на воздухе. И. Г.

79283 П. Способ получения соединений ряда 3-аминопропана. Э р х а р т, Л е д и ч к е (Process of preparing 3-amino-propane compounds. E h r h a r t G u s t a v, L e d i t s c h k e H e i n r i c h) [Farbwerke Hoechst A.-G., vormals Meister Lucius and Brüning]. Канад. пат. 513131,24.05.55

Реакцией RMgX с алкильным эфиром α-цианакриловой к-ты ф-лы R′CH=C(CN)COOR″, где R и R′—замещ. или незамещ. ароматич. или гетероциклич. радикалы (по крайней мере один из R и R′ является индолилом), R″—алкил, X — галоид, получают эфир β,β-дизамещ. α-цианпропионовой к-ты, при гидролизе и декарбоксилировании которого образуется соответствующий нитрил. Восстановлением последнего получают амин ф-лы $RR'CHCH_2CH_2NH_2$. И. Ш.

79284 П. Способ получения новых четвертичных солей. З у т е р (Procedimiento para la obtenciòn de nuevas sales cuaternarias. S u t e r H a n s) [Cilag Ltd.] Мексик. пат. 55023, 03.01.55

Новые четвертичные соли N-оксиметиламида никотиновой к-ты получают р-цией четвертичной соли амида никотиновой к-ты с CH_2O или в-вом, выделяющим CH_2O. И. Г.

79285 П. Получение меламина. М а р ш (Preparation of melamine. M a r s h N a t H.) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 513245, 31.05.55

Меламин или замещ. меламины получают нагреванием CO в закрытом реакторе при 270—452° с NH_3, первичными или вторичными аминами в присутствии свободного от окиси Fe катализатора. Меламин получают нагреванием CO и NH_3 в указанных условиях или при 350° и 210 *ат* в присутствии Ni. Патентуется непрерывный способ получения меламина из CO и NH_3 пропусканием их при 270—425° над катализатором с рециркуляцией непрореагировавших NH_3 и CO после выделения их из газов, покидающих реактор Я. К.

79286 П. Способ получения меламина из цианамида. К у р т ь е (Verfahren zur Herstellung von Melamin aus Cyanamid. C o u r t i e r A r m a n d - J e a n) [Soc. An. des Manufactures des Glaces et Produits Chimiques de Saint-Gobain]. Пат. ФРГ 933866, 6.10.55

Меламин (I) получают внесением цианамида (II) при 150—350° (лучше при 190—250°) в сравнительно большое кол-во инертной жидкости [напр., тетрагидронафталина **(III)**, дифенилового эфира или высших насыщ. алифатич. углеводородов]. В частности указано: а) осуществление процесса непрерывным путем; б) применение р-ра **II**, полученного извлечением его водн. р-ра органич. р-рителем; в) применение в качестве исходных в-в смеси **II** и дициандиамида **(IV)**. В 50 *кг* **III**, нагретого до 200°, в течение 2 час. вносят 23 *кг* расплавленного **II**, нагретого до 45°, и нагревают при 200° еще 30 мин., фильтрованием выделяют **I**, выход 95%. В 50 *кг* кипящего бутиленгликольдиацетата в течение 2 час. вносят одновременно 8 *кг* кристаллич. **II** и 16 *кг* кристаллич. **IV**, поддерживая при загрузке соотношение **II** : **IV** =1:2. кипятят еще 10—15 мин. и охлаждением выделяют **I**, выход 95%. **I** с выходами 91—95% получают аналогично, применяя 90 *кг* технич. смеси *м*- и *п*-крезолов (т. кип. 160°) и 45 *кг* **II**, растворенного в 40 *кг* этой смеси (несколько часов, 195—200°); из 100 *кг* 50%-ного р-ра **II** в этилацетате и 200 *кг* дифенилового эфира (с отгонкой этилацетата, 1 час., 230°). В обогреваемую трубку, наполненную кипящим **III**, непрерывно вводят 10 *кг* в 1 час 40%-ного р-ра **II** в этилацетате (с отгонкой и конденсацией этого р-рителя и обратным применением его для растворения **II**), образующийся **I** механически измельчают, осаждают в нижней части трубы и выводят на фильтр, выход 95% В. У.

79287 П. Меламин. И н а б а, У э с у г и (Melamine. I n a b a E i y a, U e s u g i S h i n t a r o.) [Shinetsu Chemical Industries Co.]. Япон. пат. 2974, 29.05.54 [Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 7, 5026] (англ.)

2 *кг* $(CNNH_2)_2$ прибавляют по каплям в реактор, нагретый до 400°, для полимеризации и одновременной сублимации. Продукт содержит 1,23 *кг* меламина и 0,6 *кг* остатка и дезаминированного в-ва. Описана аппаратура. В. Д.

79288 П. *о*-Оксиарилдигалоидтриазины. М а н р о, Х а р д и, Д ж о й с (*o*-Hydroxyaryl dihalotriazines. M u n r o W e n d e l l P., H a r d y W i l l i a m B., J o y c e A s a W.) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 513249, 31.05.55

о-Оксиарилдигалоидтриазины общей ф-лы N=C(X)N=C(X)N-CAOR (I), где A—*о*-арилен, X—Cl или Br, R—H, получают дезалкилированием *о*-алкоксиарилдигалоидтриазинов общей ф-лы I (R′— низший алкил) обработкой галоидоводородом в инертном органич. р-рителе при 100—200°. В частности, приведены соединения, у которых группа AOR является *о*-оксифенилом или 2-окси-5-хлорфенилом. В. У.

79289 П. Производство 5-(4-оксибутил)-гидантоина. К о ф м а н, Ф а р л о у (Production of 5-(4-hydroxybutyl) hydantoin. C o f f m a n D o n a l d D., F a r l o w M a r k W.) [E. I. du Pont de Nemours & Co.]. Пат. США 2728777, 27.12.55

Указанное в-во получают гидрированием 5-(2-фурил)-гидантоина при повышенных т-ре и давлении в присутствии Ni- или Co-катализатора. Л. Г.

79290 П. Способ получения гетероциклических соединений, содержащих аминогруппу. Х и т ч и н г с, Э л и о н (Amino heterocycles and method of making. H i t c h i n g s G e o r g e H., E l i o n G e r t r u d e B.) [Wellcome Foundation, Ltd]. Канад. пат. 516168, 30.08.55

6-аминопурины, в частности аминопурин ф-лы N=CHN==C(NR′R″)C=CN=CHNH, где R′—H или алкил, а R″—акил или арил или же R′ и R″ вместе образуют остаток пирролидина, пиперидина или морфолина) получают р-цией 6-алкилмеркаптопурина с аминами ф-лы NHR′R″. Я. К.

79291 П. Производные пиразина и методы их получения. Д а л а л и а н, К у ш н е р (Pyrazine derivatives and methods of preparing the same. D a l a l i a n H a r r y P., K u s h n e r S a m u e l) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 515971, 23.08.55

Соединения ф-лы N=CHCH=NCH=CC(=O)SR(I), где R—алкил, арил, аралкил, карбалкоксиалкил или тиокарбалкоксил, получают р-цией хлорангидрида пиразинкарбоновой к-ты с меркаптаном ф-лы RSH или соответствующим меркаптидом Pb или щел. металла. Получены в-ва ф-лы **I**, где R—C_2H_5 и *о*-карбоксифенил. И. Ш.

79292 П. Производные акриламидов и N-алкил- N, N′-алкиленмочевин и их полимеры. Х а н к и н с, М е л а м е д (Acrylamides of N-aminoalkyl alkylene-ureas and their polymers. H a n k i n s E l i n o r M., M e l a m e d S i d n e y) [Rohm & Haas Co.]. Пат. США 2727016, 13.12.55

Соединения ф-лы $CH_2=CRCONH(CH_2)\overline{N(CH_2)_nNHC}=X$, где R —H или CH_3, X—O или S, $n=2$ или 3, получают р-цией хлор- или бромангидрида акриловой или метакриловой к-ты с производным мочевины ф-лы $H_2\overline{N(CH_2)_nNHC}=X$ при т-ре от —20 до +50° в присутствии в-ва, связывающего галоидоводород. И. Ш.

79293 П. Хлористые N,N -диалкилморфолинии. Эриксон (N,N—di—fatty morpholinium chlorides. Erickson John G.) [General Mills, Inc.]. Канад. пат. 516942, 27.09.55

Хлористые N,N-диалкилморфолинии общей ф-лы $\overline{CH_2CH_2OCH_2CH_2N}(R)_2Cl$ (R—алкил с 8—12 атомами C) получают р-цией амина общей ф-лы R_2NH с 2-хлорэтиловым эфиром при т-ре ~60—200° (~100°) до окончания р-ции (~15—20 час.). Указано также проведение р-ции в присутствии избытка амина, а также неорганич. щел. средства. В. У.

79294 П. Способ получения *м*-тиазинов. Уилер, Гаш (Process for producing meta-thiazines. Wheeler Keith W., Gash Virgil W.) [Wm. S. Merrell Co.]. Канад пат. 516795, 20.09.55

м-Тиазины общей ф-лы $\overline{SCXNR^4C(O)C(R^2)(R^3)C}(R)R^1$, где R, R^1, R^2, и R^3 —H, алкил, аралкил, алкенил, арил, алициклич. или гетероциклич. остаток, причем не больше трех из них являются атомами H; R^4—H или низший алкил; X — иминный или алкилиминный остаток, получают конденсацией β-бромпропионовой к-ты с незамещ. или алкилзамещ. тиомочевиной. В. У.

См. также: 77979, 78015, 78038, 78063, 78096, 78100, 78110, 78195

ПРОМЫШЛЕННЫЙ СИНТЕЗ КРАСИТЕЛЕЙ

79295. Промышленная органическая химия. Красители. Поверхностноактивные вещества. Препараты для сельского хозяйства. Ода (有機工業化學・染料・農薬，表面活性剤など 小田良平) Kагаку, Chemistry (Japan), 1956, 11, № 3, 13—17 (япон.) Обзор. Библ. 29 назв К. Т.

79296. О новом методе получения N, N¹-алкилированных индигоидных красителей из технических индигозолей. Сообщение IV. Об индигоидных красителях. Пуммерер, Мейнингер (Über eine neue Methode zur Darstellung von N, N¹-alkylierten Indigofarbstoffen mittels technischer Indigosole. 4. Mitteilung über Indigofarbstoffe. Pummerer Rudolf, Meininger Fritz), Liebigs Ann. Chem., 1954, **590**, № 3, 173—194 (нем.)

Особенностью индиго (**I**) является неспособность его алкилироваться. Синтез N, N′-диалкилпроизводных индигоидных красителей обычно осуществляют из N-алкилантраниловых к-т. Однако NH-группы **I** могут быть алкилированы и непосредственно, при условии исключения влияния CO-групп. При алкилировании дисернокислого эфира лейкосоединения **I** в горячем 42%-ном р-ре NaOH при pH 14,5—15 диметил- или диэтилсульфатом или хлористым бензилом образуются дисернокислые эфиры лейкосоединения N,N′-диалкил-**I**, которые в слабокислом р-ре в присутствии Fe^{3+}-солей переходят в N,N′-диалкил-**I**. N,N′-диалкил-**I** способен к окислительному дезалкилированию под действием Cl_2, перекиси бензоила или O_2 воздуха. Р-ция алкилирования зависит от величины pH; метилирование при pH 4—5 приводит к образованию небольших кол-в монометилпроизводного, при pH 8—9 и т-ре 60—65° образуются моно- и диметилпроизводные, которые разделяют фракционной кристаллизацией из 10%-ного р-ра NaCl или хроматографией. Галоидированные индигозоли легче алкилируются, чем незамещ. Индигозоли, полученные из 5,7, 5′,7′-тетрабром-**I** (антразоль 04 B) (**II**) из 4,4′-дихлор-5,5′-дибром-**I** (антразоль 04 G) (**III**) и 4,5,7 4¹,5′,7′-гексабром-**I** (антразоль O6B) можно метилировать, этилировать и бензоилировать. N,N′-диалкилгалоидпроизводные **I** являются зелеными красителями, а моноалкилпроизводные — синими красителями. Этим способом могут быть алкилированы также и несимметричные индигозоли с одной NH-группой. Предложенный метод удобен для получения индигоидных красителей с заранее определенной *цис*-структурой; N, N¹-этилениндиго (**IV**) и N, N′-триметилениндиго (**V**) получают из дисернокислого эфира лейкосоединения **I** (антразоля 0) (**VI**) и $BrCH_2CH_2Br$ или триметиленбромида. Окислительное расщепление N,N′-алкилированных индигозолей проводят в кислой среде в условиях, принятых для неалкилированных индигозолей, но в течение более продолжительного времени. Для окисления применяют 5%-ный р-р $FeCl_3$, подкисленный HCl(к-той),или р-р Руглн (железоаммонийные квасцы разб. H_2SO_4) при 20°. N,N′-диалкилиндигозоли, галоидированные в ядре, очень стойки и их можно окислять не только $FeCl_3$, но и HNO_3 или $K_2Cr_2O_7$ в кислой среде при 50—70°. Несимметричные N-алкилиндигозоли с одним индоксильным остатком расщепляются очень легко, теряя алкильный остаток в виде соответствующего альдегида. Из N,N′-диалкилиндигоидных красителей только диметилпроизводные можно очистить хроматографией в темноте; диэтил- и дибензил-**I** очищают кристаллизацией из C_6H_6 или из петр. эфира в отсутствие влаги и воздуха. Чистые алкилированные красители получают также кристаллизацией индигозолей из воды или из смеси спирта с эфиром и последующим окислением в краситель. При окислении N-алкилированных индигоидов HNO_3 в лед. CH_3COOH образуются N-алкилированные изатины. Введение N-алкильных групп в индигоидные красители, а также атомов Br в 4- и 6-положение ослабляет выбираемость хлопком индигозоля и лейкосоединений; выкраски имеют низкую прочность к свету, стирке и перекрашиванию. Изученные индигозоли хорошо выбираются шерстью, однако при крашении плохо омыляются и окисляются. N-алкилиндигозоли являются бесцветными или светложелтыми кристаллич. в-вами и в виде Na-солей, образуют кристаллогидраты с 2—4 молекулами воды. К р-ру 20 *г* 48%-ного **IV** в 70 *мл* горячей воды добавляют по каплям 70 *мл* 42-%-ного р-ра NaOH; при 45—50° приливают 200 *мл* диметилсульфата и 170 *мл* 42%-ного р-ра NaOH, перемешивают 2—3 часа при 45—50° и 1 час при 50—60°, кристаллы Na_2-соли N, N′-диметил-**VI** $+4H_2O$ отфильтровывают и кристаллизуют из воды; получены также его соли с анилином и пиридином. 5 *г* Na_2-соли N,N′-диметил **VI** в 300 *мл* дистилл. воды окисляют 250 *мл* р-ра Руггли при 50—60° в течение 20 мин. и после 1 час. стояния при 20° отфильтровывают и промывают 500 *мл* воды N,N¹-диметил-**I**, выход 95%, т. пл. 182—183°; при окислении последнего на холоду HNO_3 в лед. CH_3COOH (1 : 15) образуется N-метилизатин, т. пл. 131°. Метилированием **VI** при pH 8—10 и последующим окислением и хроматографией получают N-монометил-**I**, т. пл. 254° и >300° (из петрол. эфира). Аналогично получают N,N′-диэтил-**VI** из **VI** и диэтилсульфата; при окислении N,N′-диэтил-**VI** $FeCl_3$ образуется N,N′-диэтил-**I**, выход 92%, т. пл. 161°; N-этилизатин, т. пл. 94,5°. 20 *г* 48%-ного **VI** в 100 *мл* воды этилируют 60 *мл* диэтилсульфатом и 100 *мл* 35%-ного р-ра NaOH при 70°, затем 1 час. при 90°, по охлаждении отфильтровывают N,N′-диэтилиндигозоль; фильтрат подкисляют при 20° HCl (к-той, 1:1) и смешивают с 5%-ным р-ром $FeCl_3$; выделившийся осадок промывают 500 *мл* горячей воды, сушат при 100°, растворяют в C_6H_6, фильтруют и хроматографией на Al_2O_3 выделяют 3 *г* N-моноэтил-**I**, т. пл. 245°. Бензилирование **VI** $C_6H_5CH_2Cl$ получают N,N′ -дибензил-**VI**, окислением которого $FeCl_3$ получают N, N′-дибензил-**I**, выход 61%, т. пл. 165°; N-бензилизатин, т. пл. 131° (испр.).

Дибензил-I при продувании воздухом в течение 1 час. в кипящей лед. CH_3COOH переходит в монобензил-I, т. пл. 210°; это превращение в р-ре C_6H_6 при 60—65° проходит в течение 5 час. К р-ру 20 *г* 48%-ного **VI** в 80 *мл* воды добавляют в течение 1 часа при 70° и хорошем перемешивании 40 *мл* $BrCH_2CH_2Br$ и 200 *мл* 42%-ного р-ра NaOH, р-р продувают N_2 и нагревают еще 3 часа, через 24 часа фильтруют, осадок промывают эфиром и сушат в вакууме, получают 4,3 *г* N,N′-этилен-**VI**, последний хроматографией из воды на Al_2O_3 и окислением переводят в N,N′-этилен-**I**, выход 40% (очистка хроматографией из пиридина на Al_2O_3). Аналогично из **VI** и триметиленбромида получают N,N′-триметилен-**I**, выход 64,7%, т. пл. 220,5° (испр.); при окислении его HNO_3 в лед. CH_3COOH образуется триметилендиизатин, выход 84,4%, т. пл. 239° (из лед. CH_3COOH). Р-р 20 *г* 90,88%-ного **II** в 100 *мл* воды метилируют 30 *мл* 42%-ного р-ра NaOH и 230*мл* диметилсульфата 1,5 часа при 50—55° и 2 часа при 60—65°. Полученный диметилтетраброминдигозоль окисляют $FeCl_3$ и HCl (к-той, 1 : 1), почти количественно в N,N′-диметил-5,7,5′,7′-тетрабром-**I**, т. пл. 220° (разл., из пиридина). N-метил-5,7-дибромизатин, т. пл. 182—183°; 3-анилинпроизводное последнего, т. пл. 158° (разл.) При кипячении 1,3652 *г* N,N′-диметил-5,7,5′,7′-тетрабром-**I** в 100 *мл* лед. CH_3COOH в течение 4 час. при пропускании воздуха образуется N-монометил-5,75′, 7′-тетрабром-**I**, выход 30,63%, т. разл. 300° (из $C_6H_5NO_2$). Этилированием **II** диэтилсульфатом получают N,N′-диэтил-5,7,5′7′-тетрабром-**VI**+$4H_2O$, т. разл. 121° (из водн. сп.); его очищают хроматографией и окисляют 5%-ным р-ром $FeCl_3$ в N,N′-диэтил-5,7,5′7′-тетрабром-**I**; дезалкилированием последнего получают моноэтил-5,7,5′,7′-тетрабром-**I**, т. пл. 225°, и CH_3CHO; N-этил-5,7-дибромизатин, т. пл. 128—129°. Бензилированием **II** и последующим окислением получают **N,N′**-дибензил-5,7,5′,7′-тетрабром-**I**, выход 87,6%, т. пл. 163—164° (в атмосфере N_2); N-бензил-5,7-дибромизатин, т. пл. 149—150°. Из **III** синтезированы: N,N′-диметил-4,4′-дихлор-5,5′-дибром-**I**, выход 95%, т. пл. 209° (из $C_6H_5NO_2$+петр. эф.); N,N′-диэтил-4,4′-дихлор-5,5′-дибром-**I**, т. пл. 169° (из пиридина++эф.); N-моноэтил-4,4′-дихлор-5,5′-дибром-**I**, т. пл.>300; NN′-дибензил-4,4′-дихлор-5,5′дибром-**I**, т. пл. 130°. При окислении HNO_3 в лед. CH_3COOH образуются соответственно N-метил-4-хлор-5-бромизатин, т. пл. 256° (из лед. CH_3COOH), N-этил-4-хлор-5-бромизатин, т. пл. 179—180° и N-бензил-4-хлор-5-бромизатин, т. пл. 211—212°. При метилировании дисернокислого эфира лейкосоединения 5,7-дихлортионафтен-2-(4′-метил-5′-хлор-7′-метоксииндол)-2′-индиго образуется индигозоль, который при окислении теряет метильную группу; бензилированный индигозоль аналогично дает дезалкилированный краситель. Метил- и этилиндигозоли, полученные из дисернокислого эфира лейкосоединения 4-хлорнафталин-2-(4′-метил-5′-хлор-7′-метоксииндол)-2′-индиго при окислении дезалкилируются. Из дисернокислого эфира лейкосоединения антрацен-2-(5′,7′-диброминдол)-2′-индиго (**VIII**-краситель) синтезированы: N-метил-**VIII**, т. пл. 271° (с разл., из пиридина++эф.); N-этил-**VIII**, выход 84,9%, т. пл. 258°; N-бензил **VIII**, т. пл. 205° (из CCl_4+эф.). А. Е.

79297. Химические свойства индантреновых и сириус-красителей. Бао Гуань-ди (士林和錫利染料的化學鑑別·包光迪), 染化, Жаньхуа, 1954, № 8, 36—37 (кит.)

79298 Д. Влияние комплексообразования на субстантивность. Изучение азокрасителей, образующих комплексы. Буркхард (Über den Einfluss der Komplexbildung auf die Substantivität. Ein Beitrag zur Kenntnis komplexbildender Azofarbstoffe. Burkhard Hermann. Diss. phil.—naturwiss., Basel, 1955, 124 S.), Schweiz. Buch. 1956, **B56**, № 1, 39 (нем.)

79299 П. Способ получения азокрасителей, нерастворимых в воде. Лангбейн (Verfahren zur Herstellung von wasserunlöslichen Azofarbstoffen. Langbein Gerhard) [Farbwerken Hoecst. A.—G. vormals Meister Lucius und Brüning]. Пат. ФРГ 920267, 18.11.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 30, 7090 (нем.)]

Нерастворимые в воде азокрасители получают сочетанием диазотированного аминоазосоединения общей ф-лы (**I**) (R — арил, гидроарил, алкил или гетероциклич. остаток; R′ — алкил или арил; R″—алкил) с ариламидами **II**(**II** — 2,3-оксинафтойная к-та) непосредственно или на материале, применяемом в качестве основы, при этом диазо- и азосоставляющие не должны содержать групп, способствующих растворению в воде. Азокраситель, полученный из хлоргидрата анилида α-(4′-амино-2′,5′-диметоксибензолазо-1′)-ацетоуксусной к-ты (**III**) и анилида **II**, обрабатывают в присутствии NaOH ализариновым маслом, получают зеленовато-синий пигмент с хорошей светопрочностью. Хлопчатобумажную пряжу обрабатывают анилидом **II**, а затем погружают в проявительную ванну, содержащую диазотированный **III**, получают сине-зеленую окраску. Хлопчатобумажную ткань плюссуют р-ром *о*-толуидида **II**, содержащего NaOH и монопольбриллиант-масло, сушат и печатают р-ром диазотированного **III** в форме пасты; при последующей обработке в содовой ванне получают сине-зеленую набивку с хорошими прочностями к свету и мокрым обработкам. В. У.

79300 П. Азокрасители, растворимые в масле и спирте. Лонг, Грин, Фисс (Oil and spirit soluble azo dyestuffs. Long Robert S., Green Walter P., Jr, Fiess Norman W.) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2721111, 18.10.55

Патентуются красящие в-ва общей ф-лы (**I**), где R — амин ф-л (**II** или **III**), а связь между амино- и сульфогруппой является обычной связью, образующейся при образовании соли. В. У.

79301. П Функциональные производные азокрасителей, содержащих сульфогруппы, и способ их получения (Dérivés fonctionnels de colorants azoiques comportant des groupes sulfoniques et procédé pour leur préparation) [Ciba Akt.-Ges.] Франц. пат. 1094126, 13.05.55, [Teintex 1955, **20**, № 12, 1001 (франц.)]

Способ получения функциональных производных азокрасителей, содержащих сульфогруппы, состоит, в основном, в р-ции в инертном р-рителе или разбавителе (преимущественно, органич.), галоидных производных P^{5+}, содержащих ≥3 атомов галоида (напр., PBr_5 и PCl_5) с ацилированными производными (преимущественно ацетилированными или ди-*о*-бензоилированными), *о*, *о*′-диоксиазокрасителей (преимущественно, моноазокрасителей), содержащих 2 или лучше 1 сульфогруппу, и последующего превращения полученных галоидангидридов сульфокислот в эфиры сульфокислот или, предпочтительно, в сульфамиды, обработкой фенолами, нафтолами, NH_3 или аминами. О. С.

79302 П. Металлсодержащие азокрасители, их получение и применение в крашении и печати (Nouveaux colorants azoiques metallifères, leur préparation, procédé de teinture et d'impression à l'aide desdits colorants et matières teintes ou imprimées par ce procédé) [Ciba Akt.-Ges.]. Франц. пат. 1094127, 13.05.55 [Teintex, 1955, **20**, № 12, 1001 (франц.)]

Металлсодержащие азокрасители получают обработкой

в-вами, отдающими Cr или Co, моноазокрасителей, не содержащих сульфо- или карбоксильных групп, общей ф-лы R′N=NR(R′—нафтил, связанный в положении 1 с азогруппой и содержащий в положении 2 оксигруппу и в положении 4 сульфамидную группу; R — остаток азосоставляющей, содержащий оксигруппу и связанный с азогруппой в орто-положении к оксигруппе) или O-ацилированных производных этих красителей. Обработку проводят так, чтобы в получаемых металлич. комплексах красителей на 1 атом металла приходилось >1 моля моноазокрасителя. Красители окрашивают шерсть, шелк, кожу, полиамидные и полиуретановые волокна в красный, бордо, синий, коричневый и серый цвета, прочные к свету, мокрым обработкам, карбонизации и декатировке. О. С.

79303 П. Медьсодержащие красители (Copper containing dyestuffs) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Австрал. пат. 166922, 23.02.56

Патентуются Cu-содержащие дисазокрасители, соответствующие в форме свободных к-т общей ф-ле (**I**) (R—H, бензоил, бензоилзамещенный в фенильном остатке метилом, галоидом или алкоксилом, или ацил с ⩽4 атомами C). В. У.

79304 П. Медьсодержащие дисазокрасители. Келлер (Copper-containing disazo dyestuffs. Keller Ernst) [J. R. Geigy Akt.-Ges.]. Пат. США 2714588, 2.08.55

Патентуются Cu-комплексы дисазокрасителей общей ф-лы (**I**) (R—1,4-фениленовый остаток; R′ — алифатич. ацил.). В. У.

79305 П. Омедняемые полиазокрасители. Боссар, Биттерлин (Copperable polyazo dyestuffs. Bossard Werner, Bitterlin Otto) [J. R. Geigy A.-G.]. Пат. США 2727887, 20.12.55

Патентуются полиазокрасители общей ф-лы (**I**) (X—NH—CO—NH или азогруппа). В. У.

79306 П. Азокрасители пиразолонового или пиразолового рядов. Хейна, Хензель, Шнорренберг (Azo-dyestuffs of the pyrozolone and pyrazole series. Heyna Johannes, Hensel Otto, Schnorrenberg Werner) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius und Brüning]. Пат. США 2728762, 27.12.55

Патентуется краситель ф-лы (**I**)

В. У.

79307 П. Выпускные формы красных лаков азокрасителей. Ханнум (Tinctorial form of a red azo lake. Hannum Chester. W.) (E. I. du Pont de Nemours and. Co.). Пат. США 2727888, 20.12.55

Улучшение красящих свойств Ca-лака 4-(5′-хлор-4′-метил-2′-сульфофенилазо)-3-окси-2-нафтойной к-ты состоит в нагревании водн. суспензии этого лака при 70—100° в присутствии гидроокиси или карбоната щел. металла или $Ca(OH)_2$ до тех пор, пока происходит изменение окраски лака от первоначального желтовато-красного до синевато-красного цвета. При этом лак применяют в форме 2—25% водн. суспензии, pH которой ⩾ 9,5. В. У.

79308 П. Способ получения основания фталоцианина меди. Брукс (Procédé de préparation d'un composé de base pour l'obtention de phtalocyanine de cuivre. Brooks Robert A. [E. J. du Pont de Nemours and Co.]. Франц. пат. 1094376, 20.05.55 [Teintex, 1955, **20**, № 12, 1001 (франц.)]

Способ получения лейкосоединения Cu-фталоцианина, напр. лейкосоединения Cu-*тетра*-(4,5)-бензофталоцианина состоит в р-ции Cu-соли с 1,3-дииминоизоиндолином или с 4,5-бензогомологом последнего (преимущественно, в соотношении ∼ 6 молей дииминоизоиндолина на 1 моль Cu-соли) при 55—95° в инертном органич. р-рителе. Если органич. р-ритель смешивается с водой, как CH_3OH, C_2H_5OH, низшие алкиловые эфиры этиленгликоля или диметилформамид, то лейкосоединение фталоцианина (**I**) выделяют разбавлением водой; если же органич. р-ритель не смешивается с водой (напр., нитробензол, *о*-дихлорбензол или 1,2,4-трихлорбензол), то **I** выделяют разбавлением продукта р-ции петр. эфиром. О. С.

79309 П. Способ получения галоидпроизводных фталоцианинов. Мюльбауэр (Verfahren zur Herstellung von Halogenphthalocyaninen. Mühlbauer Fritz) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik, A.-G.]. Пат. ФРГ 929081, 20.06.55

Галоидопроизводные **I** (**I** — фталоцианины) получают растворением комплексных соединений **I** с тяжелыми металлами в $ClSO_3H$ (лучше в присутствии катализаторов — переносчиков галоидов) при т-ре до ∼70°, после чего р-р обрабатывают галоидом при т-ре до ∼150°. Получаемые галоидопроизводные **I** представляют собой красители, устойчивые к органич. р-рителям и не теряющие своей красящей способности в лаках, а также при длительном хранении. 150 ч. Cu-комплекса **I**(**II**) растворяют в 460 ч. $ClSO_3H$, прибавляют 10 ч. $SbCl_5$ и при размешивании вводят 2,6—3,2 ч. сухого Cl_2 при 50—60°, по охлаждении разбавляют 200 ч. $ClSO_3H$ или 100%-ной H_2SO_4, затем медленно выливают на лед или в горячую воду, фильтруют, промывают водой, сушат и после размалывания получают синий порошок. Зеленовато-синий краситель, содержащий ∼3,6 атома Cl, получают хлорированием **II** в $ClSO_3H$ при 90° в присутствии $SbCl_5$ до насыщения и кипячением в течение 1 часа выделенного красителя в 5% диспергатора. В р-р 50 ч. **II** в 500 ч. $ClSO_3H$ постепенно вносят в 120 ч. Br_2 и 5 ч. Sb_2S_5 и реакционную смесь нагревают 10 час. при ∼60, удаляют непрореагировавший Br_2 и медленно выливают смесь в 10 000 ч. воды при 60°. Осадок обрабатывают обычным способом и затем измельчают в порошок, получают 94 ч. устойчивого к р-рителям зеленовато-синего красителя, содержащего 6 атомов Br. Хлорированием Cl_2 р-ра 150 ч. **II**, 400 ч. $ClSO_3H$ и 15 ч. S (1 час при 60°, а затем 10 час. при 115°) или р-ра 150 ч. **II**, 300 ч. $ClSO_3H$ и 15 ч. $SbCl_5$ (1 час при 60°, 2 часа при 115° и 2 часа при 135—140°) получают синевато-зеленый краситель, содержащий ∼9 атомов Cl. Если же хлорирование Cu-**I**, растворенного в $ClSO_3H$, начинать сразу при 130—135°, то происходит разложение красителя. Синевато-зеленые красители, содержащие ∼9 атомов Cl, получают аналогичным образом из Ni-**I** и других комплексов **I**, металлы которых не удаляются $ClSO_3H$. В. У.

79310 П. Способ получения кубовых красителей (Procédé de préparation de colorants de cuve) [Badische Anilin & Soda Fabrik Akt.-Ges.]. Франц. пат. 1086576, 14.02.55 [Bull. Inst. text. France, 1955, № 55, 173 (франц.)]

Кубовые красители получают р-цией диалкоксибензол-*м*-или *п*-дикарбоновых к-т с 2 ароматич. аминами, по крайней мере один из которых способен переходить в куб для получения амидов к-т и превращения их, в случае надобности, в азолы. В качестве дикарбоновых к-т можно при-

XUM

менять 2,5-диметокси-, 2,5-диэтокси- или 2,3-диметокситерефталевую к-ту и т. д. Для р-ции с этими к-тами можно использовать различные соединения, способные восстанавливаться, в частности амины антрахинонового ряда. Р-цию осуществляют в диспергаторах или инертных р-рителях (хлор, дихлор-, трихлор- или нитробензоле) при нагревании (130—170°). Полученные красители весьма пригодны для крашения и печатания растительных волокон, как хлопок, лен, а также вискозного шелка или в качестве пигментов. Они дают оттенки от чисто-желтого до оранжевого. О. С.

См. также: 78384, 78444, 78504

КРАШЕНИЕ И ХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

79311. **Исследование изменений поперечного сечения на различных участках волокон хлопка. Луц, Кювелье** (Étude sur les variations de section des fibres de coton. Lutz C., Cuvelier G.), Bull. Inst. text. France, 1955, № 56, 25—38 (франц. рез. англ.)

С помощью метода Хонеггера (Honegger, Textil Rundschau, 1949, **11**, 385) и микрометрич. денситометра фибрографа Устера исследованы изменения поперечного сечения волокон хлопка в зависимости от их длины и веса. Исследованы 3 образца G. barbadense (ашмуни, поиза 27, сакель) и 2 образца G. hirsutum (аллен и триумф). Величина поперечного сечения различна на разных участках вдоль волокна. Получены кривые вариации этой величины для хлопковых волокон в зависимости от длины и положения на семени. Максим. плотность волокон при уменьшающейся длине смещается в сторону основания; при равных длинах максим. плотность у египетских хлопков располагается ближе к основанию волокна, чем у американских. Эти свойства не изменяются при хим. обработках (беление) и могут быть использованы для различения сортов хлопка. Л. Б.

79312. **Изменения некоторых свойств хлопкового волокна в результате микробиологических воздействий. Марш, Болленбейчер, Батлер, Мерола** (The relative responsiveness of certain properties of cotton fiber to microbial action. Marsh P. B., Bollenbacher K., Butler M. L., Merola G. V.), Text. Res. J., 1954, **24**, № 1, 31—38 (англ.)

Необработанное хлопковое волокно и небеленая хлопчатобумажная ткань подвергались в течение 28 дней в атмосфере, насыщенной водяным паром, воздействию трех разновидностей плесени при последовательном отборе образцов для соответствующих испытаний. Установлено, что значение pH водн. вытяжек из хлопка постоянно повышается, а содержание в-в, проявляющих восстановительные свойства, все время снижается. Степень набухания в 18%-ном р-ре NaOH, длина волокон, содержание восковых в-в и прочность изменяются незначительно. Действие *Clodosporium* вызывает заметное потемнение волокон, а также последовательно повышает способность мерсеризованного хлопка к адсорбции прямого красителя „хлорантин прочно зеленого". При воздействии микроорганизмов в условиях некоторого снижения влажности атмосферы (95% относительной влажности) указанные изменения хлопка проявляются более медленно и в менее заметной форме. З. П.

79313. **Свойства хлопка, обработанного β-пропиолактоном. Рейнхардт, Рид, Дол** (The properties of cotton reacted with β-propiolactone. Reinhardt Robert M., Reid J. David, Daul George C.), Text. Res. J., 1956, **26**, № 1, 1—9 (англ.)

Обработка хлопчатобумажной ткани β-пропиолактоном не улучшает заметно каких-либо ее свойств, а потому практически нецелесообразна. В. Ш.

79314. **Определение содержания лигнина в волокне льна. Кучман** (The determination of lignin in flax fibre. Couchman Jean F.), J. Text. Inst., 1955, **46**, № 12, T735—T741 (англ.)

Выяснено влияние конц-ии р-ра H_2SO_4, длительности и т-ры растворения анализируемых образцов лубяных волокон на результаты определения в них содержания лигнина (Л). Для образцов, не содержащих восков, а также для образцов, экстрагированных щелочью, достаточно вести обработку навески (1*г*) 20 *мл* H_2SO_4 (71,8—72%, уд. вес. при 15° 1,638—1,640) при 20° в течение двух часов, если процесс растворения контролируется и предотвращается образование комков (размешивание). Выделенный Л может быть разделен на две фракции путем обработки кислым 0,7%-ным р-ром $NaClO_2^-$, что отличает его от Л джута. Фракция, растворимая в $NaClO_2^-$, содержит почти все метоксильные группы. Сделано предположение, что эта фракция состоит в основном из Л из серединных ламелл; нерастворимая же фракция представляет Л, извлеченный из клеточных стенок волокна. Незначительная часть Л остается растворенной в H_2SO_4. Л. Б.

79315. **Влияние ядерного излучения на шерстяное волокно. Керби, Ратерфорд** (The effect of nuclear radiation on wool fiber. Kirby Rosa D., Rutherford Henry A.), Text. Res. J., 1955, **25**, № 6, 569—570 (англ.)

Шерсть подвергали воздействию ядерного излучения с последующим исследованием ее свойств. Дозировки $<10^{16}$ *нейтрон/см*^{2} не вызывали заметных изменений шерсти. При указанной интенсивности воздействия отмечено некоторое повышение растворимости шерсти в щелочи и значительное ухудшение физ.-мех. свойств. При дальнейшем увеличении дозировки наблюдается резкое повышение растворимости в щелочи, достигающее при 10^{17} *нейтрон/см*^{2} 92%. Одновременно содержание цистина уменьшается с 9,4 до 7,6%, а способность к связыванию к-т с 0,80 до 0,64 *мэкв* на 1 *г* шерсти при отсутствии изменений в общем содержании серы и азота. Облучение при 10^{18} *нейтрон/см*^{2} вызывает полное разрушение шерсти. Сопоставление с результатами параллельно проведенных опытов по выявлению изменений шерсти, вызываемых обработками р-рами HCl, а также H_2O_2, показало более заметное сходство облученных образцов с обработанными H_2O_2. Это указывает, что облучение шерсти в атмосфере с содержанием кислорода и влаги вызывает в первую очередь окисление цистина. Не исключается также возможность частичного разрыва амидных связей. Е. Т.

79316. **Пластичность шерсти. Ру, Спикмен** (Plasticity of wool. Roux P. L. Le, Speakman J. B.), Nature, 1955, **176**, № 4480, 510 (англ.)

Отдельные волокна двух образцов новозеландской шерсти Ромней подвергали растяжению в воде на 55% при 22,2° под нагрузкой 700 *кг/см*^{2}, а затем обратному сокращению после освобождения от нагрузки. По кривым изменения удлинения во времени расчетным путем определяли пластичность. Параллельно в отдельных волокнах с высокой и низкой пластичностью определяли содержание тирозина путем обработки J^{131}. Сопоставление результатов показало, что волокна с более высокой пластичностью содержат большее кол-во тирозина. Это указывает также, поскольку более пластичные волокна отличаются более аморфным строением, что, как и в случае фиброина шелка, боковые радикалы тирозина нарушают упорядоченность расположения полипептидных цепей кератина шерсти. Е. Т.

79317. **Получение микробиологически устойчивой шерсти путем ее химического модифицирования. III. Взаимодействие с монофункциональными соединениями. IV. Реакции с 1-фтор-2,4-динитробензолом. Цан, Вюрц, V. Реакции с бифункциональными соединениями. VI Хинон, нингидрин и соли тяжелых металлов. Цан, Вюрц, Рёйхле,** (Preparation of microbiologically resistant

wool by chemical modification. Part III. Reaction wfith monofunctional compounds. Part IV. Reaction with 1-fluoro-2,4-dinitrobenzene. Zahn Helmut, Würz Albrecht. Part V. Reaction with bifunctional compounds. Part VI. Quinone, ninhydrin and heavy metal salts. Zahn Helmut, Würz Albrecht, Rauchle Adolf), Text. Res. J., 1955, **25**, № 2, 111—124 (англ.)

Опыты хим. модифицирования шерсти действием монофункциональных ацилирующих в-в, блокирующих ее функциональные группы, напр. уксусного ангидрида, хлористого бензоила, хлористого толуолсульфонила, хлористого *n*-нитробензоила и др., показали, что обработки кипящими р-рами уксусного ангидрида или хлористого толуолсульфонила в среде ацетон-вода придают шерсти высокую фунгицидность. Другие реагенты не дали положительного эффекта, за исключением эпихлоргидрина и хлористого бензила, вызвавших незначительное повышение устойчивости к микроорганизмам. Применение 1-фтор-2-4-динитробензола и более дешевого 1-хлор-2,4 динитробензола (50% от веса шерсти; среда — водно-спиртовая или водн., т-ра 80—100°) дает положительные разультаты. Из числа полифункциональных соединений заслуживают внимания: фторхлординитробензол, дифтординитробензол, *бис*-хлорметилдиметилбензол, *n*-бром-ω-бромацетофенон. Обработка *бис*-хлорметилдиметилбензолом представляется наиболее перспективной, как обеспечивающая наряду с устойчивостью к микроорганизмам пониженную растворимость в щелочах, а также высокую стойкость к действию света и погоды. Высокая фунгицидность придается шерсти также действием хинона (0,5%-ный р-р; 100°, 1 ч.) и нингидрина (1,2%-ный р-р, 100°, 15 мин.). Одновременно достигается повышенная стойкость к к-там и щелочам, что указывает на образование дополнительных поперечных связей между полипептидными цепями кератина. Пропитывание динитрофенилом, а также р-ции с солями хрома и уксуснокислой ртутью приводят к заметному повышению устойчивости шерсти к микроорганизмам. Наиболее интересны обработки комбинированного действия (напр., воздействие *бис*-хлорметилбензола, создающее защиту шерсти от бактерий, моли и щелочи). Часто II см. РЖХим. 1955, 10481. Е. Т.

79318. Снятие красителей с шерсти. Фришман, Гаррис (Stripping dyes from wool. Frishman D., Harris M.), Text. J. Australia, 1955, **30**, № 4, 510—512 (англ.)

Применяемые для обесцвечивания шерстяного лоскута восстановители снижают прочность волокна, разрушая цистиновые поперечные связи между полипептидными цепями кератина. Это разрушение можно устранить, если одновременно с обесцвечивающим действием восстановителя создать условия образования новых поперечных связей в кератине за счет вводимых в применяемые р-ры спец. в-в. Эффективность их действия оценивают по достигаемому относительному уменьшению растворимости шерсти в щелочах, а также по увеличению значения 20%-ного показателя (отношение работы, необходимой для растяжения волокна в воде на 20% после и до обработки) для образцов после обесцвечивания и повторного крашения. При обесцвечивании шерсти, окрашенной кислотно-хромовыми красителями, должно быть достигнуто разрушение цветного комплекса и удаление с волокна образовавшихся бесцветных соединений, содержащих хром, для предупреждения их влияния в последующем крашении. В этом случае рекомендуется перед обесцвечиванием проводить обработку щавелевой к-той, приводящую хромовый комплекс на волокне в состояние, при котором хром оказывается растворимым в обесцвечивающем растворе. Е. Т.

79319. Атмосферные и другие окислительные воздействия в процессах шерстяного производства.—(Atmospheric and other oxidation effects in wool processing.—), Wool Rec. and Text. World, 1955, **87**, № 2384, 156—157 (англ.)

Кислород воздуха вызывает окисление жировых в-в замасливателей, применяемых в шерстяном произ-ве. Для оценки склонности замасливателя к окислению при хранении необходимо подвергать замасленный материал длительному (60—80 дней) выдерживанию на воздухе. Экспозиция образцов в федометре позволяет сократить продолжительность опыта с нескольких месяцев до нескольких дней. Окисление замасливающих жиров приводит не только к повреждению волокон вследствие саморазогревания, но и к трудностям вымывания с волокна пленки окисленного жирового в-ва. Для проверки окисляемости жиров и масел проводят определения йодного числа и т-ры саморазогревания в аппарате Маккея. Е. Т.

79320. Крашение копрантиновыми красителями в железной аппаратуре. Шён (Farben mit Coprantinfarbstoffen auf Eisenapparaten. Schön Wolfgang), Textil — und Faserstofftechnik, 1956, **6**, № 1, 24—26 (нем.)

Бензомеднопрочные или копрантиновые красители обладают высокой прочностью к мокрым обработкам, но имеют тот недостаток, что при их применении в железной аппаратуре создается ряд трудностей. Однако опытами показана возможность такого крашения без ухудшения прочности и лишь с небольшим изменением оттенка при использовании содово-щел. красильных р-ров. Добавление Na_2CO_3 необходимо даже в случаях применения мягкой воды. При крашении хлопка необходимо, чтобы он был хорошо отварен во избежание восстанавливающего действия пектиновых в-в на краситель. Особое внимание следует обращать на растворение красителя, применяя в требующихся случаях добавки 10—50% от веса красителя 30%-ного р-ра NaOH. При крашении следует поддерживать до конца процесса pH ванны ~ 9—10. Кол-во добавляемой в ванны Na_2CO_3 равно 1,5—3% в зависимости от глубины оттенка; кроме того, рекомендуется добавление вспомогательных в-в — волизина K, перватола или перала O — в кол-ве 1 *г/л*. После крашения проводят 30-минутную обработку при 60—70° копрантиновой солью II (50% от веса красителя). Для улучшения прочности окрасок рекомендуется последующая обработка 2 *г/л* вофапона AH конц. и 1 *г/л* Na_2CO_3 в течение 30 мин. при 50—60°. Лучшую прочность дает последующая обработка после тщательной промывки 1—2% лиофикса SB конц. или 2% Вофафикса WWS в течение 30 мин. при 20°. Хорошие потребительские прочности копрантиновых красителей позволяют применять их в тех случаях, где до сих пор допускались лишь кубовые красители. О. С.

79321. Ослабление тканей, окрашенных красителем сернистым черным. Цзоу Кэ-и (硫化元色布變質發脆問題·鄒克毅),染化,Жаньхуа, 1954, № 91, 23—24 (кит.)

Для устранения возможного при хранении снижения прочности тканей, окрашенных красителем сернистым черным, проведена обработка окрашенной и промытой ткани р-ром Na_2CO_3 для нейтр-ции к-ты, образующейся в результате окисления серы, содержащейся в красителе. Для проверки склонности к такому окислению образцы окрашенной и подготовленной к крашению ткани выдерживаются 2 час. в электрич. термостате при 140° и затем испытываются параллельно на прочность. Описывается способ определения необходимого для нанесения на ткань кол-ва Na_2CO_3, основанный на окислении белильной известью серы, содержащейся в ткани, в серную к-ту и весовом определении последней в виде $BaSO_4$. М. К.

79322. Усовершенствование способа крашения тканей ледяными красителями. Гралинский (Usprawnienie sposobu barwienia tkanin barwnikami lodowymi. Graliński Mirosław), Przem. włókienniczy, 1955, **9**, № 3, 91—95 (польск.)

Требующиеся для образования нерастворимых азокрасителей на волокне кол-ва азо- и диазосоставляющих и других реагентов, а также добавок, необходимых для под-

крепления р-ров в условиях крашения по непрерывному методу, могут быть рассчитаны по соответствующим ф-лам. Введение в р-р диазосоставляющей препарата петепон G (3 *г/л*) позволяет снизить конц-ию этого р-ра без ухудшения колористич. эффекта. W. Tuszko

79323. О хроматографических испытаниях новых 1:2 комплексов. Вебер (Weitere chromatographische Hinweise bei der Prüfung neuer 1 : 2-Komplexe. Weber F.), Prakt. Chem., 1955, **6**, № 3, 69—70 (нем.)

Следует различать смешанные красители, получаемые смешением готовых красителей, от красителей, в процессе произ-ва которых получается смесь сложных комплексов. Напр., в случае 1 : 2 комплексов возможно образование следующих вариантов: А—металл —В, А — металл — А, В — металл — В (А и В — радикалы красителей), соотношение которых между собой трудно строго гарантировать. Определение таких смешанных сложных комплексов хроматографич. способом не всегда удается. Поэтому в подобных случаях рекомендуется произ-вам, выпускающим красители, указывать их состав. З. П.

79324. Новые способы крашения полушерстяных тканей. Шванцер (Nové zpusoby barveni polovlny. Schwanzer Pavel), Textil, 1955, **10**, № 8, 243—244 (чеш.)

Для крашения изделий из смесей шерсти с целлюлозными волокнами применяют красители: медионаловые, медиозоловые, медиохромовые, сатурновые, купрофениловые, офналановые, метахромовые. Для регулирования pH ванны рекомендуется $(NH_4)_2SO_4$. В качестве электролита применяют NaCl, а в качестве выравнивателя — синтефикс (2% от веса целлюлозных волокон при 30°). Т-ра крашения при медиохромовых красителях 40—50°, с повышением до 80°; при нейтр. медьсодержащих (купрофенил, купрофикс, бензокупрол) от 60° до слабого кипения; при офналановых $>60°$, с подщелачиванием ванны содой. З. Б.

79325. Крашение волокна „грилон“ и его смесей с шерстью. Хове (Einiges über das Anfärben von Grilon-Fasern unter besonderer Berücksichtigung des Anfärbens von Wolle-Grilon-Mischungen. Hove H. v.), SVF Fachorgan Textilveredlung, 1955, **10**, № 8, 400—412 (нем.)

Отличия в показателях кислотной емкости грилона (**I**) и других волокон характеризуются следующими цифрами (в *гэкв*/100 *г* волокна): **I** —0,004—0,005, найлона 0,004—0,006, перлона 0,006—0,008, шелка 0,02—0,03, шерсти 0,08—0,1. Крашение **I** весьма сходно с крашением шерсти, найлона и перлона, и трудности возникают только при крашении смесей грилон-шерсть. Для этих целей применяют красители: кислотные, кислотно-хромовые, металлсодержащие в зависимости от требующихся яркости и прочности окраски. Металлсодержащие красители проявляют повышенное сродство к грилону, что может служить причиной неровноты окраски, но при глубоких расцветках шерсть окрашивается ими полнее. Для получения однотонных окрасок на таких смесях пригодны следующие методы: 1) окрашивание сначала **I** металлсодержащими красителями в нейтр. или в щел. среде с последующим окрашиванием шерсти кислотными или кислотно-хромовыми красителями, в той же или в отдельной ванне; 2) комбинированное крашение неопалатиновыми красителями совместно с неолановыми или палатиновыми, или кислотно-хромовыми; 3) крашение (особенно в светлые цвета) после предварительной короткой обработки смеси волокон в кипящем р-ре к-ты в отсутствие красителя, что повышает сродство шерсти к кислотным красителям. В. Ш.

79326. Крашение смесей акрилана с шерстью однованным способом. Кук (Dyeing acrilan-wool blends by one-bath process. Cook A. A.), Text. Age, 1956, **20**, № 1, 46 (англ.)

Новое вспомогательное в-во декамин обеспечивает полную однородность крашения смесей из акрилана и шерсти и отличный колористич. эффект. Продукт представляет смесь катионактивных и неионогенных в-в в виде жидкости янтарного цвета, которая дает прозрачные нейтр. р-ры в воде при любой т-ре, устойчивые к H_2SO_4 в процессе крашения. Расход препарата 1—4% от веса волокна. Для светлых тонов обработка на декамине в течение 10—15 мин. при 40—50° предшествует введению красителей, $(NH_4)_2SO_4$ и H_2SO_4 (4—8%). При крашении в темные тона металлсодержащими красителями декамин вводится после завершения крашения шерсти, и крашение продолжается при кипячении до получения однородной окраски на акрилановых волокнах. Чтобы обеспечить прочность окраски к трению рекомендуется промывка неионогенными препаратами (1% от веса волокна) в присутствии 2% аммиака при 50°. А. Б.

79327. Новые достижения в крашении трикотажных изделий. Уамсли (New developments in tricot dyeing. Walmsley L. L.), Amer. Dyestuff Reporter, 1955, **44**, № 15, P490—P493 (англ.)

Расширение области применения трикотажных изделий привело к значительному развитию этой отрасли пром-сти, потребляющей в настоящее время, кроме вискозного и ацетатного волокон, значительные кол-ва найлона и других синтетич. волокон. В области крашения крупным достижением является использование новой красильной машины Бэрлингтон с циркуляцией р-ра через окрашиваемый материал. Материал в расправленном виде замачивают в открытом баке, затем накатывают на перфорированный стержень и помещают в машину. После заполнения ее р-ром красителя, последний нагревают до 85° в течение 30—45 мин. и проводят крашение при этой т-ре 20—30 мин. По достижении нужного оттенка р-р охлаждают добавлением холодной воды при непрекращающейся циркуляции. Материал пропускают через вакуум—отсасывающую машину и высушивают. Большое значение имеют также подбор волокон и их смесей, заправочные данные для пряжи, метод стабилизации и др. П. М.

79328. Исследование процесса крашения гидрофобных волокон. II часть. Применение вспомогательных веществ в крашении. Виккерстафф (Recherches sur la teinture des fibres hydrophobes. II-me partie. Emploi des produits auxiliaires de teinture. Vickerstaff T.), Rev. text., 1955, **54**, № 8, 385—391 (франц.); Tinctoria, 1955, **52**, № 8, 305—310 (итал.)

Для объяснения механизма действия применяемых при крашении орлона и терилена спец. вспомогательных в-в (ВВ) предложены 4 гипотезы: 1) ВВ увеличивают растворимость красителей в водн. фазе путем образования комплекса более растворимого, чем исходный дисперсный краситель; конц-ия красителя на поверхности волокна увеличивается, что повышает скорость крашения; 2) ВВ с малым объемом и некоторым сродством к волокну, напр., фенол, быстро диффундируют внутрь волокна, фиксируются в нем за счет сил Ван-дер-Ваальса гидрофобными частями своих молекул и притягивают воду своими гидрофильными группами. Благодаря этому волокно набухает, что облегчает проникновение красителя внутрь волокна. По этой гипотезе взаимодействие между красителем и ВВ отсутствует; 3) ВВ действуют как молекулярные смазочные в-ва, фиксируясь на молекулах полимера и разрушая поперечные связи. Молекулы легко скользят по отношению друг к другу, и молекула красителя легко проникает внутрь волокна; 4) ВВ имеет сильное сродство к красителю и к волокну; благодаря малому размеру молекул оно быстро диффундирует в волокно, абсорбируется молекулой полимера и образует новые группы, абсорбирующие краситель. Эксперим. проверка этих гипотез показала, что первая из них маловероятна. Показано, на основании измерений зависимости удлинения от нагрузки, что ВВ повышают растяжимость волокна, т. е. уменьшают жесткость структуры волокна и облегчают подвижность молекулярных цепей относительно друг друга. Сравнение ВВ, растворимых и нерастворимых в воде показало, что послед-

ние в ~50 раз более эффективны. Это объясняется тем, что они имеют сродство к волокну и растворимы в нем, вследствие чего более полно абсорбируются. Кроме того, они окружают волокно слоем в-ва, в котором краситель хорошо растворим. Это создает условия крашения в конц. р-ре красителя, а не в разб. водн. суспензии, что увеличивает скорость процесса. Углеводороды с малым мол. весом более эффективны, но они практически неприменимы в открытых аппаратах вследствие своей летучести при т-рах, близких к кипению. Действие ВВ идентично действию повышенной т-ры и равно повышению т-ры на 10—20°. Применение высоких т-р является наиболее удовлетворительным методом крашения новых волокон и позволяет достигнуть наибольших скоростей крашения. — Ч. I, см. РЖХим, 1956, 26854. О. С.

79329. Подцвечивающие составы для маркировки партий. Мейтнер, Тейлор (Fugitive tinting. Meitner W., Taylor J. E.), J. Text. Inst., 1954, **45**, № 8, P369—P379 (англ.)

Применяемые для маркировки подцвечивающие составы должны отличаться: устойчивостью к обработкам при высокой т-ре (напр., горячей водой или паром); светопрочностью, легкой вымываемостью при обычных моющих обработках (без фиксирования на волокне), отсутствием способности мигрировать и окрашивать другие волокна смесей. Применяемые для этих целей красители — пигменты, водорастворимые красители из числа обладающих слабым сродством к волокнам, высокополимерные окрашенные комплексы — имеют ряд недостатков. Так, пигменты плохо выбираются, вследствие относительно большой величины частиц, загрязняют машины; большинство из них состоит из кристаллич. частиц с абразивными свойствами, что вызывает повреждения частей машин и волокон. Невосстановленные кубовые красители, применяемые в качестве пигментов, могут восстанавливаться при мокрых обработках и постепенно фиксироваться на волокнах. Водорастворимые красители, напр., хорошо эгализирующие кислотные красители, применимы для маркировки целлюлозных волокон, но трудно смываются с шерсти и загрязняют ацетатное волокно. Высокополимерные соединения, применяемые в крашении в качестве выравнивающих в-в, образуют с красителями соединения, не имеющие сродства к волокну и пригодные для легкосмываемых окрасок. Таковы комплексы некоторых красителей с альбигеном А (поливинилпирролидоном). Однако их недостатком является способность к миграции при сушке. Таким же недостатком обладают комплексы с казеином. Установлено, что этот недостаток устраним, если к р-ру комплекса казеина с красителем добавить в присутствии защитного в-ва, напр., хлоркрезола, небольшое кол-во $CaCl_2$. При этом комплекс получается в форме тонкодисперсного пигмента, легко растворимого в обычно применяемом для промывки р-ре (2 *г/л* олеата Na и 0,3 *г/л* Na_2CO_3; pH 10,5). Устойчивые комплексы с казеином дают красители: дуразоль рубиновый B, дуразоль фиолетовый 2B, дуразоль синий 2GN и хлорантин прочнорубиновый GNLL. Из них первые 3 содержат Cu в молекуле, чем объясняется их способность к взаимодействию с казеином. Р-р, содержащий 0,12 *г* красителя, 0,8 *г* казеина и 0,3 *г* $CaCl_2$ в 100 *мл* обеспечивает интенсивную маркировку вискозы, шерсти, ацетатного шелка и найлона, но хорошо смывается, не фиксируется и не мигрирует. При разбавлении в 40 раз этот р-р дает слабое, но отчетливое подцвечивание. О. С.

79330. Кинетика контактной сушки хлопчатобумажных тканей. Залманзон Я. С., Чижов В. Н., Науч. исслед. тр., Ивановск. н.-и. ин-т хлопчатобум. пром-сти, 1955, **20**, 109—173

На основе эксперим. исследования процесса контактной сушки хлопчатобумажных тканей, выполненного на специально изготовленной установке, проведен анализ полученных результатов и выявлено влияние отдельных факторов процесса сушки тканей на сушильных барабанах. Установлено, что действующие барабанные сушилки имеют большие резервы, позволяющие в 3—4 раза повысить их производительность и довести выработку на одно полотно до 250 кусков в час. Так, производительность сушильных барабанов может быть повышена: при увеличении давления пара в барабанах с 1 до 3 *атм* на 50%; при применении обдувания ткани воздухом на 35%; при создании автоматич. системы удаления конденсата из сушильных цилиндров на 150%. Даются выводы и предложения по дальнейшему изучению кинетики сушки, рекомендации проектным организациям по расчетам контактной сушки тканей и систем теплоснабжения отделочных ф-к, а также основные положения по конструированию высокопроизводительных и экономичных установок. Подчеркивается, что создание конструкции высокопроизводительных сушильных барабанов откроет возможности включения их в агрегаты и поточные линии отбельных цехов с ликвидацией ящиков для межоперационного хранения ткани после ее отбеливания. П. М.

79331. Исследование повреждения бельевых тканей химическими туберкулоцидными дезинфицирующими средствами. Аренс (Untersuchungen zur Frage der Schädigung von Wäschefasern durch tuberculocide chemische Desinfektionsmittel. Ahrens C. B. F. Walther), Arch. Hyg.-und Bakteriol., 1955, **139**, № 4, 305—313 (нем.; рез. англ., франц.)

Были исследованы хим. дезинфицирующие средства (хлорамин, мелеузол, мерпин D-40, вофасепт Tbc, ультрафен), применяемые для дезинфекции зараженного туберкулезными бациллами нательного и постельного белья, в отношении их разрушающего действия на волокно. Результаты микроскопич. изучения, а также испытаний прочности ткани (из хлопка, крапивы и льна) после 50-кратной дезинфекции (по 4 часа в 5%-ном р-ре) не обнаружили повреждения волокон ни для одного из испытанных средств. В некоторых случаях наблюдалось даже повышение прочности, объясняемое автором мерсеризирующим действием соответствующих средств. О. С.

79332. Проблемы в области аппретирования тканей синтетическими смолами. Силвер (Problems in resin-finishing fabrics. Silver Arnold), Amer. Dyestuff Reporter, 1954, **43**, № 21, P697—P700 (англ.)

Обзор. З. П.

79333. Синтетические смолы в отделке целлюлозных тканей. Янежич (Sintetičke smole u apreturi celuloznih tkanina. Janežić Žitomir), Tehnika, 1955, **10**, № 4, 564—567 (серб.; рез. англ.)

Процесс взаимодействия мочевиноформальдегидных смол с целлюлозой рассматривается как физ. проникновение продукта начальной стадии конденсации во внутримолекулярные пространства целлюлозы, что возможно только для молекулярных, но не для колл. р-ров. Рассмотрено значение катализаторов (NH_4Cl, HCl, NH_4-солей органич. к-т) и предложены некоторые новые типы их (Zn-, Sb-, Sn-соли), дающие хорошие результаты при более низких т-рах (90—110°). Разъяснено действие обработки смолами, а также причины повышения гибкости, эластичности и повышенной истираемости. На ф-ке в Белграде для умягчения тканей и предупреждения уменьшения сопротивления износу применяют глицерилстеараты. З. Б.

79334. Обработка хлопчатобумажных тканей силиконами для придания водоупорности. Кук, Шейн (Application of silicone water repellents to cotton. Cook Alton A., Shane Nat C.), Text. Res. J., 1955, **25**, № 1, 105—110 (англ.)

Перед обработкой силиконами ткань должна быть тщательно очищена от природных примесей хлопка, шлихты, поверхностноактивных в-в, которые снижают эффект водоупорности, а также от щелочей с доведением pH до 6—7. Силиконы применяют в виде водн. эмульсий с последую-

ХИМ

щим отжимом ткани и термич. обработкой при 160° в течение 5—8 мин. Рекомендуется применение катализаторов (солей Sn и Zn различных алифатич. к-т). Действие гипохлорита в кол-вах, обычно используемых при стирке тканей, не влияет на устойчивость достигаемого эффекта. Обработка к-той после стирки снижает придаваемую водоупорность. Оптимальное значение водоупорности достигается при нанесении на ткань 0,75—1,25% силикона. Термореактивные смолы (напр., меламиноформальдегидные) повышают устойчивость обработки к стирке, однако при этом снижается прочность ткани. При обработке хлопчатобумажных тканей силиконами наблюдается некоторое снижение разрывной прочности ткани, в то же время сопротивление ее истиранию повышается в 2—5 раз. Добавка силикона повышает устойчивость к истиранию тканей, обработанных термореактивными смолами. В. З.

79335. Усадка тканей, ее причины и меры ее предупреждения. Архангельский Н. А., Сб. науч. работ, Моск. ин-т нар. х-ва, 1956, № 8, 160—170

Разбирается механизм усадки тканей и устанавливается, что усадка тканей из различных волокнистых материалов при их замочке или стирке обусловливается различными факторами, а именно: усадкой волокон, которые имеют величину остаточного удлинения 1—2%, усадкой пряжи, доходящей до 2,5%, и, наконец, структурными изменениями самой ткани, проявляющимися в увеличении изгибов нитей, в результате чего усадка тканей для ряда артикулов достигает 10—12% и даже более (в частности, для некоторых хлопчатобумажных и штапельных тканей). Структура ткани также влияет на величину ее усадки, причем часто сравнительно малоплотные ткани характеризуются меньшей усадкой, чем более плотные. Малоусадочные ткани могут быть получены путем уменьшения вытяжки их в процессах отделки, путем применения спец. видов аппретов (АМД-1 и др.), а также главным образом путем обработки при заключительной отделке на машинах, вызывающих принудительную усадку. П. М.

79336. К вопросу о причинах усадки льняных тканей. Зелтынь В. М., Науч. исслед. тр. Центр. н.-и. ин-т лубяных волокон, 1955, **9**, 208—237

Усадка готовой ткани, выражающаяся в уменьшении размеров ткани по основе и утку при увлажнении или при стирке её, представляет собой сложное явление, зависящее от комплекса следующих факторов: свойств волокна, структуры пряжи и ткани, характера и степени физ.-мех. и хим. воздействий, которым подвергаются волокна, пряжа и ткань в ходе технологич. процессов обработки. Основной причиной усадки льняных тканей является проникновение влаги в межмолекулярные пространства целлюлозы волокна. Величина усадки ткани в первую очередь определяется ее структурой. Процесс усадки разделяется на ряд этапов, основными из которых являются замочка и сушка. Усадка при замочке проявляется в основном в результате изменения изгиба нитей при их набухании. Усадка определяется величиной и характером деформаций, приобретенных волокном в прядении, ткачестве и отделке; величина этих деформаций зависит в значительной степени от плотности ткани по утку. Для снижения усадки льняных тканей необходимы: снижение деформаций на всех переходах произ-ва; подбор структуры ткани; применение гидрофобизирующих отделочных препаратов; конструктивное изменение оборудования при обоснованном расчете скорости движения ткани. П. М.

79337. Способы обработки шерсти и шерстяных тканей, снижающие способность к усадке и свойлачиванию.— (O nekim postupcima obrade vune i vunenih tkanina protiv filcanja i skupljanja.—). Tekstil. ind., 1955, **3**, № 4- 5, 48—50 (серб.)

Обзор. Библ. 5 назв. З. Б.

79338. Актуальные вопросы развития новых текстильных материалов. Эккер (Aktuelle Fragen zur Entwicklung neuer Textilien. Ecker J.), Reyon, Zellwolle und and. Chemiefasern, 1955, № 6, 387—390 (нем.)

Общие положения о создании новых текстильных изделий путем повышения пушистости ленты, изготовления мехоподобных материалов, создания изделий из склеенных волокон и т. п. А. П.

79339. Применение латекса для получения нетканых текстильных изделий. Штоккер (Verwendung von Latex zur Herstellung ungewebter Textilien. Stocker E.), Prakt. Chem., 1955, **6**, № 10, 278—281 (нем.)

Все ранее применяемые для получения нетканых текстильных изделий склеивающие в-ва (казеин, крахмал, поливиниловый спирт, поливинилацетат, поливинилхлорид, H_2SO_4, $ZnCl_2$ и др.) не давали удовлетворительных результатов. Лишь появление каучукообразных латексов позволило удовлетворить предъявляемые к этим материалам требования. Волокнистую массу после кардочесания пропитывают эмульсией латекса на двухвальной плюсовке, один вал которой частично погружен в корыто с латексом. Для снижения высокого поверхностного натяжения латекса, уменьшения его водоотталкивающих свойств и лучшего проникновения в волокно применяют смачиватели. Положительный электрич. заряд многих волокнистых в-в вызывает коагуляцию противоположно заряженных частичек каучука, вследствие чего необходимо добавление стабилизаторов. Латекс может быть применен также в виде густой пасты, получаемой либо применением высокой конц-ии каучукового латекса, либо добавлением загустителей — казеина, траганта, желатины, клея, эфиров целлюлозы и т. д. Пропитанный материал сушат и вулканизируют горячим воздухом или ИК-излучением, причем он сохраняет воздухопроницаемость. Материал может быть далее окрашен, набит и отделан обычными способами. Нетканые материалы могут найти разнообразное применение. Мягкие изделия хорошо драпируются и пригодны для скатертей, гардин, полотенец, для обивки мебели; жесткие материалы пригодны для обивки автомобилей, компактные — для нервущихся обоев, электроизоляционных материалов, пластин для аккумуляторов, приводных ремней, для обкладки отжимных валов и т. д. О. С.

79340. Применение радиоактивных изотопов в текстильной промышленности. Крамптон (Radioaktive Isotopen, Textilien und Du. Crompton Charles E.), Textil-Praxis, 1955, **10**, № 10, 971—979 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Обзор аппаратуры, техники и методов использования радиоактивных изотопов для исследования и контроля технологич. процессов и качества продукции (дифференциальное измерение толщины перемещающегося полотна; изучение движения меченых шерстяных волокон в процессе вытяжки; предупреждение «захаживания» печатных красок; устранение электростатич. заряда; изучение процессов крашения и промывки с помощью меченых атомов). Библ. 34 назв. Л. Б.

79341. Применение погружения в масло для анализа полос, появляющихся на тканях вследствие неравномерной пигментации текстильных волокон. (Матированные и белесые волокна). Иванов, Шнейдер (L'emploi de l'immersion dans l'huile pour l'analyse des stries apparaissant sur tissus par suite de diff rences de pigmentation dans les fibres textiles. (Fibres laiteuses et fibres matées). Iwanow N., Schneider R.), Bull. Inst. text. France, 1955, № 56, 39—43 (франц. рез. англ.)

Для выявления причин появления полос на тканях из матированного вискозного штапельного волокна образец ткани или волокон из нее погружают в парафиновое масло и рассматривают под микроскопом. Участки волокна с неравномерным распределением пигмента становятся отчетливо видными. З. Б.

79342. Исследование методов определения содержания в шерсти растворимых в эфире примесей, проведенное техническим комитетом Международной организации шерстяной промышленности. Робине (Studies on the determination of the ether-soluble extract of wool carried out by the Technical Committee of the I. W. T. O. Robinet M.), J. Text. Inst., 1955, **46**, № 3, S47—S50 (англ.)

Сопоставление результатов проведенных экспериментов и наблюдений при обследовании отдельных лабораторий, выполнявших параллельные исследования одинаковых образцов по заданию Международной организации шерстяной пром-сти выявило необходимость проверки полноты обезжиривания фильтра, применяемого при экстрагировании шерсти в аппарате Сокслета. Для этого убеждаются в отсутствии остатка жира на часовом стекле, после испарения капли р-рителя, пропущенного через фильтр. Важно также обеспечить полноту удаления остатков воды, растворенной в эфире, для чего рекомендуется при выпаривании эфирного экстракта колбу нагревать непосредственно паром кипящей водяной бани. Е. Т.

79343. Определение содержания жировых веществ в промытой шерсти и в шерстяной ленте. Грин, Харкер, Хауитт (The determination of fatty matter in scoured wool and wool tops. Green T., Harker R. P., Howitt F. O.), J. Text. Inst. Trans., 1956, **47**, № 2, T110—T126 (англ.)

Для разработки наиболее точного метода определения содержания жировых в-в проведено экстрагирование образцов шерстяного волокна и ленты двумя методами: в аппарате Сокслета (диэтиловым эф., этанолом, хлористым метиленом, азеотропич. смесью бензол-метанол) и (хлористым метиленом) в специально сконструированном аппарате для ускоренного экстрагирования типа аппарата Диккинсона и Палмера (J. Text. Inst., 1951, **42**, T6). Исследовано влияние на результаты экстрагирования кондиционной влажности, условий гребнечесания, кол-ва замасливателя, повторной промывки, вида и качества р-рителя. Установлено: 1) для кондиционированной шерсти результаты экстрагирования получаются несколько более высокие, чем для сухой; 2) замасливающие в-ва легко экстрагируются эфиром или хлористым метиленом; 3) степень извлечения мыла и шерстяного жира зависит от характера их распределения и вида применяемого р-рителя; 4) экстрагированная эфиром шерсть при повторном действии эфира после промежуточной обработки р-ром к-ты обнаруживает содержание дополнительных кол-в жира и жирных к-т; 5) общее кол-во экстрагируемых хлористым метиленом по ускоренному методу в-в близко к извлекаемому эфиром в аппарате Сокслета; 7) наиболее точные данные обеспечивает применение смеси бензол-метанол с последующим детальным анализом экстракта. А. Б.

79344. Пиролиз трихлорэтилена в аппарате Сокслета, применяемом для экстрагирования жира из текстильных изделий. Илиц (Piroliza trihloretilena u soxletovom aparatu prilikom ekstrakcije masnoće iz tekstilija. Ilic Branko), Tekstil. ind., 1955, **3**, № 4-5, 53—55 (серб.)

100 г $CCl_2{=}CHCl$, очищ. от HCl и H_2O путем отстаивания с CaO и дистилляции при 86—88°, перегоняли в аппарате Сокслета 5, 8, 10, 12, 14, 16, 18 и 20 раз. После каждого ряда циклов образовавшаяся вследствие пиролиза HCl извлекалась дистилл. водой и титровалась 0,1 н. NaOH в присутствии метилового оранжевого. Результаты, сведенные в таблицу и график, показывают, что 3-часовой пиролиз в аппарате Сокслета дает столько же HCl, сколько фотолиз в течение 15 дней, и что поэтому $CCl_2{=}CHCl$ для лабор. экстрагирования непригоден. З. Б.

79345. Пути единой оценки окрасок. Постановка вопроса и его решение. Смятек (Der Weg zur einheitlichen Farbabmusterung. Problemstellung und Lösung. Smiatek G.), SVF Fachorgan Textilveredlung, 1955, 10, № 12, 663—672 (нем.)

Рассматриваются различия в оценке окрасок в зависимости от условий освещенности испытуемых образцов (дневной свет разной интенсивности, искусств. источники света). Для правильной оценки окрасок рекомендуется применение ксеноновой лампы высокого давления марки XBO 162. О. С.

79346. Исследование некоторых методов оценки прочности окраски текстильных материалов к свету и погоде. Баттеруэрт, Гатри (An investigation into some methods for the assessment of the weathering fastness of dyed textiles. Butterworth E., Guthrie J. C.), J. Soc. Dyers and Colourists, 1955, **71**, № 10, 587—592 (англ.)

Серия образцов ткани и пряжи была подвергнута сравнительным испытаниям на прочность окраски к свету и погоде по двум методам: а) непосредственной экспозицией на солнце (без стекла) на крыше лабор. здания (район Дройлсдена) под углом 45° к горизонту на южной стороне и б) освещением дуговой лампой с одновременным увлажнением образцов. Установлено, что окраски при испытаниях к свету и погоде оказываются менее прочными, чем при испытаниях к свету; в связи с этим синие эталоны светопрочности (непрочные к воде) оказываются непригодными для испытаний к свету и погоде. Предложено для таких испытаний впредь до разработки серии спец. эталонов, лишенных указанного недостатка, экспонировать увлажненные образцы перед дуговой лампой параллельно с обычными синими эталонами, помещаемыми под стеклом. При этом устраняются случайные влияния разнообразных посторонних загрязнений, неизбежных в условиях наружной экспозиции. Л. Б.

79347 П. Удаление инкрустирующих веществ с волокнистых материалов (Disincrustation of fibrous materials) [M. H. Treadwell Co. Inc.]. Австрал. пат. 162922, 2.06.55

Способ удаления инкрустирующих в-в с растительных волокон состоит в тщательной пропитке их хлоратом щел. или щел.-зем. металла или их смесью, $HClO_3$ или ее смесью с HCl, взятых в таких соотношениях, чтобы не могли протекать р-ции между HCl и хлоратом или $HClO_3$. Образующиеся в пропитанном материале ClO_2 и Cl_2 реагируют с инкрустирующими в-вами в момент выделения, что способствует полному удалению последних. О. С.

79348 П. Составы для обработки текстильных волокон и методы их применения. Скалкеас (Compositions and methods for processing textile fibres. Skalkeas Basil G.) [Monsanto Chemical Co.]. Канад. пат. 516799, 20.09.55

Состав для обработки целлюлозных текстильных волокон перед кардочесанием состоит из стабильной смеси: 1) 5—45%-ного щел. колл. золя силиката, 2) 15—75% от веса силиката замасливающего в-ва, растворимого или эмульгируемого в воде и 3) 15—75% от веса силиката органич. гигроскопич. в-ва. Щелочность золя силиката поддерживается в пределах pH 8—11. В замасливающее в-во входит минер. масло, растительное масло и щел. соль нефтяной сульфокислоты. Гигроскопич. в-вом является диэтиленгликоль. С. С.

79349 П. Составы для замасливания смесей (Lubricant for use in spinning fibres) [Anorgana Co.]. Англ. пат. 710859, 23.06.54 [J. Text. Inst., 1955, **46**, № 1, A 21 (англ.)]

Устойчивая белая эмульсия для замасливания смесей перед кардочесанием типа «масло в воде» готовится смешением алифатич. амина, содержащего >6 атомов C (после р-ции с окисью этилена и превращения обработкой фосфорной к-той в фосфат), с олеином или минер. маслом. Добавляется вода, и смесь перемешивается до образования эмульсии. З. П.

79350 П. Антистатические составы для текстильных материалов. Хьюз (Antistatic compositions for textiles. Hughes Lehman E.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2694688, 16.11.54

Водная суспензия, придающая материалам антистатич. свойства и предупреждающая образование электростатич. зарядов, состоит из ~15 вес. ч. водорастворимого полимера четвертичной соли акрилилоксиалкилтриалкиламина, в котором каждый алкил содержит 1—4 атома С; ~2—10 вес. ч. водорастворимой соли сульфоэфира алифатич. спирта, содержащего 8—20 атомов С; ~5—10 вес. ч. одного или нескольких насыщ. алифатич. спиртов, содержащих 2—12 атомов С, а по отношению к весу их в среднем 3—5 атомов С; ~2—20 вес. ч. смеси моноциклич. терпеновых углеводородов и воды до 100 вес. ч. О. С.

79351 П. Обработка шерсти (Treating wool) [Institut Textile de France and Centre de Recherches Textiles]. Австрал. пат. 165767, 10.11.55

Шерсть на холоду обрабатывают р-ром хлорита в кислой среде, в условиях, исключающих образование ClO_2, до получения на волокне розового оттенка; затем шерсть обесцвечивают действием р-ра восстановителя. С. С.

79352 П. Способ и аппарат для частичного отжима текстильных и аналогичных им материалов (Procédé et appareil pour l'essorage partiel des fibres textiles et matières analogues.) [Mezzera S. p. A.]. Франц. пат. 1098477, 27.07.55 [Teintex, 1956, **21**, № 2, 155 (франц.)]

Способ частичного отжима текстильных волокон и аналогичных изделий после мокрых обработок, напр., промывки и крашения, состоит в том, что их накладывают вокруг центральной перфорированной колонны. Масса волокон отделена эластичной мембраной от кольцеобразной непроницаемой камеры, ограниченной от внешней среды жестким цилиндрич. кожухом. В эту камеру подают жидкость под давлением, вследствие чего объем кольцеобразной камеры увеличивается и масса волокна или других изделий — сжимается вокруг центральной колонны. При этом вода, пропитывающая материал, отжимается и выходит через отверстия центральной колонны. Предусмотрена установка для применения этого способа. О. С.

79353 П. Способ получения на ацетатном, полиамидном и полиуретановом волокнах окрасок, устойчивых к повторному крашению (Procédé d'obtention de teintes solides à la surteinture sur de l'acétylcellulose, ainsi que sur des polyamides ou poly-uréthanes linéaires) [Naphtol-Chemie-Offenbach]. Франц. пат. 1070860, 18.08.54 [Teintex, 1955, **20**, № 4, 311 (франц.)]

Для получения на полиамидном или ацетатном волокне окраски, устойчивой к повторному крашению, производятся следующие операции: 1) обработка водн. р-ром, содержащим: а) соединения, имеющие общую ф-лу $NH_2—C_6H_4—XN\langle^{R_1}_{R_2}$, где X — SO_2 — или —CO— ; R_1 и R_2 — атомы водорода или алкильные, арилалкильные, арильные или гидроароматич группы, причем R_1 и R_2 не могут быть оба атомами водорода, если радикал — $XN\langle^{R_1}_{R_2}$ находится в орто-положении к аминогруппе, но могут образовывать с атомом N гетероциклич. ядро; б) щел. соединения ариламидов 2-оксикарбазол-3-карбоновых; 3-оксидибензофуран-2-карбоновых или 3-оксидибензотиофен-2-карбоновых к-т; 2) диазотирование на волокне; 3) сочетание в теплой ванне. Получается прочная окраска зеленовато-оливкового или коричневого цвета. С. С.

79354 П. Способ крашения и печатания целлюлозных материалов и красильные растворы для этого способа (Procédé pour la teinture et l'impression de matières cellulosiques et solutions tinctoriales pour sa mise en oeuvre) [Ciba A.-C.]. Франц. пат. 1066588, 1066589, 8.06.54 [Teintex, 1955, **20**, № 2, 139 (франц.)]

Способ крашения и печатания целлюлозных материалов состоит в применении нейтр. или щел. красильных ванн или печатных красок, содержащих, в основном, следующие в-ва: а) краситель, мало растворимый в воде, содержащий ⩾2 азогрупп, способный образовать металлсодержащие комплексы; б) амин, преимущественно, алифатич., содержащий ⩾1 аминогруппы, отделенной от группы ОН двумя атомами С; в) анионы к-т, содержащих⩾2 атомов Р, напр. к-ты $H_{m+2}P_mO_{m+1}$, где m—целое число⩾2; г) соединение, устойчивое к щелочам, производное металла с атомным номером 27, 28 или 29. По другому варианту краситель (а) содержит ⩾1 *о,о'*-диоксиазо- или *о*-окси-*о'*-карбоксиазогруппы, и вместо анионов (в), р-р (или краска) содержит анионы $(PO_4)^{3-}$. О. С.

79355 П. Способ печатания и крашения текстильных материалов (Procédé d'impression et de teinture notamment pour matières textiles.) (Ets Blin et Blin). Франц. пат. 1088921, 24.03.55 [Bull. Inxt. text. France, 1955, № 55, 169 (франц.)]

Способ состоит в том, что на соответствующие рисунку участки ткани наносят протраву, затем всю ткань окрашивают, так что на ней получаются различные оттенки окраски в непокрытых и предварительно покрытых протравой участках. Протраву наносят в составе щел. печатной краски с pH 8,5—9,5. В качестве загустителя применяют карбоксиметилцеллюлозу, не содержащую металлич. солей; щелочность регулируется этаноламином. В печатную краску добавляют тиоэтилен- или диэтиленгликоль, а также ионы хрома в виде бихромата Na или K. Желаемую вязкость получают добавлением воды. После сушки протрава фиксируется коротким запариванием. Затем тщательной промывкой удаляют загуститель и вспомогательные в-ва. Далее проводят крашение в ванне с pH 3,5—5 в присутствии CH_3COOH, Na_2SO_4 кристаллич. и вспомогательных в-в (мочевины, амида тригликолевой к-ты). Для улучшения смачивания добавляют небольшое кол-во полиоксиэтилена, устойчивого в кислой среде при нагревании. Затем производят крашение кислотнохромовыми красителями, которые выбираются на участках, содержащих протраву. Одновременно вводят кислотные красители, не чувствительные к хрому, для окрашивания фона. После крашения ткань обрабатывают как обычно. Этот способ применим для шерстяных и смешанных тканей, напр. из шерсти и шелка. О. С.

79356 П. Способ фиксирования пигментов на текстильных волокнах и получаемые при этом новые изделия. Иваницкий (Procédé de fixation de pigment sur les fibres textiles et produits industriels nouveaux en résultant. Ivanitzky Victor) [Cie Française des Matières Colorantes.]. Франц. пат. 1098747, 18.08.55 [Teintex, 1956, **21**, № 2, 155 (франц.)]

Способ фиксирования пигментов на текстильных волокнах, сообщающий окраскам особую прочность к стирке и трению, состоит в применении путем плюсования или печатания эмульсий, содержащих в основном следующие в-ва: а) по крайней мере одну внешнюю водн. фазу, содержащую в р-ре аммонийную соль сополимера стирола и малеиновой к-ты, полученного, напр., сополимеризацией смесей стирола и малеинового ангидрида, взятых в различных соотношениях, с последующим действием аммиака на полученные сополимеры, преимущественно, при 60°; б) органич. р-ритель, нерастворимый в воде, напр., ксилол; в) термопластич. смолу, напр. поливиниловую, полиакриловую, полиметакриловую, полиаллиловую или полиалкиленовую, образуемую гомополимером или гетерополимером, добавляемую в виде водн. эмульсии, в которую может быть введен также пластификатор или гелеобразователь; г) пигмент, напр. полихлорированного фталоцианина меди; д) иногда соединение, способное обра-

зовывать поперечные связи между группами —CO—NH—, напр. CH_2O, диметилолмочевину, диацетат метилена, гексаметилолмеламин, триакрилформальдегид или диизоцианат гексаметилена. Оплюсованные или напечатанные текстильные материалы затем подвергают термич. обработке при $>90°$. О. С.

79357 П. Способ получения на ацетатном, полиамидных и полиуретановых волокнах окрасок, прочных к повторному крашению (Procédé d'obtention de teintes solides à la surteinture sur de l'acétylcellulose ainsi que sur des poly-amides ou poly-uréthanes linéaires.) [Farbwerke Holchst A.-G. Vormals Meister Lucius & Brüning]. Франц. пат. 1085971, 8.02.55 [Bull. Inst. text. France, 1955, № 55, 171—172 (франц.)]

Очень прочные по всем показателям и, в частности, к повторному крашению окраски от оранжевого до красного и бордо на ацетатном, полиамидных и полиуретановых волокнах можно получить, обрабатывая их в водн. р-рах аминированными соединениями ф-лы: $NH_2—C_6H_4—XR$ и щел. соединениями ариламидов 2,3-оксинафтойной к-ты, содержащими в ариламидном остатке алкоксил, один или связанный с другими заместителями. Далее следует диазотирование на волокне и сочетание в горячей ванне. В вышеуказанной ф-ле бензольный радикал может содержать другие заместители (алкилы, алкоксилы, атомы галоида); X = —CO—, $—CO_2—$, $—SO_2—$ или $—SO_3—$; R — алкил, аралкил, арил или гидроароматич. остаток. О. С.

79358 П. Способ крашения синтетических волокон, вспомогательные вещества для проведения этого крашения и получаемые окрашенные материалы. Уайзман (Procédé pour la teinture de fibres synthétiques, agents auxiliaires de teinture apporrriés pour la mise en oeuvre de ce procédé et matières teintes par ce procédé. Wiseman George) [Ciba Akt.-Ges.]. Франц. пат. 1097399, 5.07.55 [Teintex. 1956, **21**, № 2, 153 (франц.)]

Способ крашения синтетич. волокон, в частности полиэфиров ароматич. двуосновных к-т или сополимеров полиакрилонитрила дисперсными красителями основан на введении в красильную ванну следующих в-в: а) ализаринового масла, сульфированного на ~50%, б) в-ва, вызывающего набухание, преимущественно, оксидифенила, напр. 2-оксидифенила, в) спирта, мало растворимого в воде, напр., соснового масла, при соотношении а : б : в = = 3 : 4 : 3. О. С.

79359 П. Способ крашения и красильные растворы для окраски изделий из полиакрилонитрила. Эгли (Verfahren zum Färben von Gebilden aus Polyacrylnitrilen und Färbeflotten hierfür. Egli Hermann) [Sandoz Akt.-Ges]. Пат. ФРГ 936263, 7.12.55

Способ крашения изделий из полиакрилонитрила или из смешанных полимеризатов из акрилонитрила и других ненасыщ. соединений водорастворимыми органич. красителями по медноионному методу отличается тем, что в красильную ванну или в коммуникации для циркулирующего красильного р-ра вводят металлич. медь в форме фольги, отрезков проволоки, сеток и др. и крашение проводят в присутствии водорастворимого соединения окисной меди. Можно крашение проводить также в сосуде, омедненном или состоящем полностью или частично из меди. В красильный р-р можно добавлять слабый восстановитель типа сахаров. Способ основан на образовании Cu^+ согласно ур-нию р-ции: $Cu+Cu^{2+} \rightleftarrows 2Cu^+$. Пример: 100 ч. промытого полиакрилонитрилового штапельного волокна вносят при 70° в красильную ванну, в которой находится 20 ч. медной сетки из проволоки диам. 0,2 *мм*. Состав ванны: 1 ч. 1-амино-4-фениламиноантрахинон-2-сульфокислого Na, 1 ч. $CuSO_4$ кристаллич., 4 ч. конц. HCOOH и 4000 ч. воды. Р-р нагревают до кипения, кипятят 80 мин. до полного выбирания красителя. Текстильный материал окрашивается в яркосиний прочный цвет. Если ванна содержит только металлич. медь или только $CuSO_4$, то при тех же условиях материал остается почти неокрашенным. О. С.

79360 П. Способ крашения фасонных изделий из полиакрилонитрила или из смесей, содержащих полиакрилонитрил (Procédé pour teindre des objets façonnés constitués par, ou contenant, du polyacrylonitrile.) [Farbenfabriken Bayer Akt.-Ges.] Франц. пат. 1097960, 13.07.55 [Teintex, 1956, **21**, № 2, 153 (франц.)]

Способ крашения волокон или других изделий из полиакрилонитрила или из смесей, содержащих полиакрилонитрил, анионными красителями в присутствии солей Cu и восстановителей предусматривает применение в качестве восстановителя гидразина или некоторых его солей, напр. сульфата дигидразина, бисульфата, нитрата, формиата или ацетата гидразина. О. С.

79361 П. Способ повышения прочности окрасок природных и синтетических волокон (Procédé d'amélioration de la solidité des matières colorantes fixées sur des matières d'origine naturelle ou synthétique) [The Bradford Dyers'Association Ltd.]. Франц. пат. 1059717, 26.03.54 [Teintex, 1954, **19**, № 12, 951 (франц.)]

Способ повышения прочности окрасок и набивок к мокрым обработкам и трению состоит в том, что окрашенный материал обрабатывают 3—15 мин. при 100—200° продуктом р-ции $NaHSO_3$ и изоцианата (напр., толуилен-2,4-диизоцианата или хлорфенилен-2, 4-диизоцианата), преимущественно в присутствии амида, амидина или аминотриазина. Предварительно можно провести фиксирующую обработку окраски катионактивными (для анионактивных красителей) или анионактивными (для катионактивных красителей) веществами. О. С.

79362 П. Способ изготовления цилиндрических оболочек для печатных валов при нанесении рисунка фотохимическим путем и валы, получаемые по этому способу (Procédé de préparation de caches cylindriques continus photogravés pour impression de tissus et matières diverses en feuille et caches cylindriques obtenus par ledit procédé) [Tintoria Comense S. p. A.]. Франц. пат. 1080260, 8.12.54 [Teintex, 1955, **20**, № 8, 649 (франц.)]

Ткань навивают на цилиндрич. ролик и наносят на поверхность образующегося рулона в-во, способное переходить в присутствии сенсибилизатора под действием света в нерастворимое состояние. После сушки рулон погружают в воду для смывки в-ва, оставшегося неизмененным на неподвергнутых экспозиции участках, в результате чего образуется выпуклая фотогравюра. Затем рулон снимают с ролика и закрепляют на оси с двумя боковыми фланцами. Л. Б.

79363 П. Печатная краска (Pâte d'impression.) [Farbenfabriken Bayer Akt.-Ges.]. Франц. пат. 1086904, 17.02.55 [Bull. Inst. text. France, 1955, № 55, 167—168 (франц.)]

Для получения прочных к стирке набивок или окрасок пигментами, в особенности на изделиях из штапельного волокна, применяют как связующее, с одной стороны, эмульсии пленкообразующих полимеров, нерастворимых или мало растворимых в воде, с водой в качестве внешней фазы, и, с другой стороны, соединения, растворимые или диспергируемые в воде, содержащие в молекуле $\geqslant 2$ метилолкарбамидных групп или их функциональных производных общей ф-лы $—CONR'—CH_2OR'$ ($R' = H$ или какой нибудь органич. остаток, $R'' = H$ или алкил). Из указанных выше соединений можно указать: щавелевую, малоновую, янтарную и глутаровую к-ты, ацетилендимочевину, этиленмочевину и др.; в качестве пленкообразующих нерастворимых или плохо растворимых в-в: полиакрилаты, полиакрилонитрил, полистирол, полиэтилен, винилхлорид и др. Можно также добавлять аппретирующие продукты (крахмал, декстрин, клей) и водоотталкивающие в-ва (метилоламид стеариновой к-ты). Применяемые пигменты могут быть окрашены или бесцветны, органич. или неорганич. (красители ряда фталоциа-

XUM

нинов, пигменты ряда азотола А., кубовые красители и др.). О. С.

79364 П. Усовершенствование способа приготовления ледяных красителей при печати тканей (Perfectionnement au procédé de production de couleurs à la glace dans l'impression textile) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Франц. пат. 1071815, 6.09.54 [Teintex, 1955, 20, № 4, 313 (франц.)]

Для крашения хлопка, штапельного вискозного и медноаммиачного волокна в фиолетовый, синий и зеленый цвета применяют р-ры и печатные краски, содержащие нейтр. соли щелочей с диазоаминосоединениями, полученными из оснований, содержащих группы, позволяющие получить голубую, зеленую и фиолетовую окраски, и стабилизаторов, являющихся алифатич., гидроароматич., гетероциклич. или ароматич. соединениями, образующие вторичные основания; а также соли щелочей с азосоставляющей. Эти в-ва наносят на изделия плюсованием или печатанием, после чего проводят проявление в нейтр. зрельнике. С. С.

79365 П. Способ печатания сетчатыми шаблонами (Procédé d'impression au cadre à la lyonnaise) [Stoffel & Cie]. Франц. пат. 1087858, 1.03.55 [Bull. Inst. text. France, 1955, № 55, 168 (франц.)]

Способ печатания сетчатыми шаблонами состоит в том, что ткань приклеивают к бесконечному полотну, расположенному между шаблоном и стационарным печатным столом и перемещаемому на расстояние, равное, по крайней мере, 2-кратной длине рамки шаблона, и затем пропускают через сушильную камеру таким образом, что набивка ткани производится в периоды останова полотна. Особенностью этого способа является то, что на ткани сначала печатают только одну повторяющуюся часть рисунка, а остальные части в других расцветках набивают последовательно при последующих циклах перемещения полотна. Этим достигается более продолжительная сушка и отпадает необходимость делать при набивке пропуски более чем для одного раппорта или замедлять ритм работы машины. Установка состоит из нескольких рамок и печатных столов, сушильной камеры, в которой помещены приспособления для просушивания воздуха и вентилятор, приводных и направляющих валов для перемещения полотна с приклеенной к нему тканью. Вся система приводится в движение мотором с пультом управления. О. С.

79366 П. Способ образования на волокне нерастворимых в воде азокрасителей (Procédé et préparations pour la production de colorants azoïques insolubles dans l'eau sur la fibre) [Cassella Farbwerke Mainkur]. Франц. пат. 1059610, 26.03.54 [Teintex, 1954, 19, № 12, 951 (франц.)]

Способ печатания путем образования на волокне нерастворимых в воде азокрасителей предусматривает добавление к печатным краскам, содержащим азокомпоненты и стабилизированные диазосоединения, смесей солей галоидированных и негалоидированных жирных к-т в эквимолекулярных соотношениях. Этот способ позволяет осуществлять быстрое сочетание лишь обработкой водяным паром без добавления кислоты. О. С.

79367 П. Способ обработки тканей (Procédé de traitement de tissus) [Teintureries Laval]. Франц. пат. 1086380, 11.02.55 [Bull. Inst. text. France, 1955, № 55, 178—179 (франц.)]

Для улучшения свойств мебельных и обивочных тканей из высокопрочного или обычного вискозного шелка, из вискозного штапельного волокна или его смесей с хлопком, ацетатным, полиамидными волокнами эти ткани пропитывают, высушивают и подвергают термич. обработке, повторяя эти операции несколько раз до получения желаемого результата. Обработка заканчивается горячим каландрированием под сильным давлением, повышающим сцепление волокон между собой. При пропитке применяют следующие в-ва: для придания твердости поливиниловый спирт; для придания водоупорности — $ZrOCl_2$ и эмульгированные воска; для придания огнестойкости — синтетич. смолы и аммиачные соли. Обработка сохраняет свою эффективность при действии обычных органич. р-рителей, масел животных и растительных, ароматич. углеводородов и др., а также при стирке. Д. К.

79368 П. Составы для пропиток. (Agents d'imprégnation) [Farbenfabriken Bayer A.-G.] Франц. пат. 1086807, 9.02.55 [Bull. Inst. text. France, 1955, № 55, 180 (франц.)]

Текстильные изделия пропитывают р-рами или водн. дисперсиями карбаминовых к-т, содержащих радикалы высших алифатич. углеводородов, иногда с добавкой парафина, смол, восков, солей металлов, мыл и др., и подвергают сушке при т-ре $>100°$. Получаемый эффект водоупорности устойчив к стирке и р-рителям. Добавка к указанному составу диметилолмочевины или метилольных производных меламина способствует также снижению сминаемости и способности к усадке. Д. К.

79369 П. Способ получения устойчивых механических эффектов на креповых тканях (Procédé pour l'obtention d'effets mécaniques permanents sur les tissus crêpés et tissus conformes à ceux obtenus) [Heberlein et Cie A.-G.]. Франц. пат. 1085547, 3.03.55 [Bull. Inst. text. France, 1955, № 55, 179 (франц.)]

Ткань (креп-де-шин или креп-марокен) из вискозного волокна, хлопка или из их смесей пропитывают пластификатором, затем ее обрабатывают р-ром, образующим при конденсации синтетич. смолу, подвергают механич. обработке, создают условия полимеризации и, наконец, подвергают обработке, сообщающей ей креповый эффект. В качестве в-в, подвергаемых полимеризации с образованием синтетич. смол, берут полимеризаты CH_2O с мочевиной, тиомочевиной, этиленмочевиной, дициандиамидом и т. п. иногда с добавкой красителей или пигментов, а также металлич. порошков. Пример: отбеленный вискозный креп-де-шин пропитывают р-ром пластификатора. Затем ткань печатают составом, содержащим: продукт конденсации на основе метилолмеламина, воду, катионактивный продукт конденсации жирной к-ты, аммиак, муку плодов рожкового дерева, роданистый аммоний, синий краситель. Далее ткань сушат при 35°, пропускают через каландр при 180—200°, подвергают термич. обработке при 140° в течение 4 мин., промывают и сушат. Получают блестящие рисунки на белом креповом фоне. О. С.

79370 П. Способ нанесения на ткани синтетических смол для получения имитации кожи со свойствами воздухо- и газопроницаемости, и изделия, полученные по этому способу (Procédé pour appliquer des résines synthétiques sur des tissus, pour obtenir des imitations cuir qui sont perméables à l'air et aux gaz, et produits obtenus par ce procédé) [Stabilimenti di Ponte Lambro S. p. A.] Франц. пат. 1085317, 31.01.55 [Bull. Inst. text. France, 1955, № 55, 177 (франц.)]

Патентуется способ нанесения на ткань слоя смолы с интервалами, при чередовании участков, покрытых и непокрытых смолой. На обработанной ткани создаются, образуемые смолой, более или менее широкие, имеющие определенную ориентированность прожилки или полосы. Обработка может быть осуществлена путем каландрирования или другими способами. Д. К.

79371 П. Способ изготовления текстильных изделий типа бархата и новые изделия, выработанные по этому способу. Перони (Procédé pour obtenir une matière de revêtement ou de recouvrement semblable au velours et produit industriel nouveau obtenu par un tel procédé. Peroni C.). Франц. пат. 1088514, 8.02.55 [Bull. Inst. text. France, 1955, № 55, 180 (франц.)]

Текстильное изделие из искусств. или синтетич. волокон в нагретом состоянии приклеивают к листу из термопластичного материала при т-ре, не превышающей примененную для предварительного нагрева изделия. Затем проводят начесывание его поверхности. Напр., нагревают полиамидные нити при 150° в течение 20 мин., затем их проклеивают каучуком между собой, а получаемое пр-

лотно, образованное рядом параллельно расположенных нитей, накладывают на лист каучука и подвергают вулканизации при 145° в течение 15 мин. После этого проводят начесывание лицевой поверхности изделия. Д. К.

79372 П. Обработка текстильных материалов (Traitement de textiles) [Chemische Fabrik Theodor Rotta.] Франц. пат. 1082946 4.01.55 [Teintex, 1955, **20**, № 7, 585, 587 (франц.)]

Для облагораживания текстильных материалов из природной или регенерированной целлюлозы их обрабатывают составом, содержащим: а) монозы; б) многоатомные альдегиды типа глиоксаля; в) кислые катализаторы или в-ва, выделяющие к-ты; г) до 50% от веса продуктов, находящихся в ванне, диметилолмочевины или продуктов ее замещения; д) гидрофобные в-ва, содержащие парафин; е) 50%-ную эмульсию винилацетата; ж) 10% от веса продуктов, находящихся в ванне, гликолята целлюлозы; з) до 5% кислой эмульсии, содержащей 30—50% олеиновой к-ты; и) около 3% пластификатора. Такая обработка значительно повышает эластичность изделий и снижает более чем на 30% способность адсорбировать воду. С. С.

79373 П. Придание несминаемости хлопчатобумажным тканям. Мак-Интайр (Art of imparting crease resistance to cotton fabrics. MacIntyre William R.) [Joseph Bancroft & Sons Co.]. Канад. пат. 508517, 28.12.54

Процесс придания хлопчатобумажной ткани несминаемости отличается тем, что ткань пропитывают водн. р-ром смеси метилолмеламина и метилированного метилолмеламина в соотношении от 80 к 20% до 20 к 80%, считая на сухой вес. Можно применять ди-, три-, и тетраметилолмеламин, причем метилированный метилолмеламин должен иметь ⩾1 неметилированной метилольной группы и ⩾3 метилольных групп, из которых ⩾ 2 метилированы. Конц-ия р-ра смолы 3—20%; отжим при пропитке до оставления на ткани 100% р-ра от ее веса. После пропитки ткань высушивают и подвергают термич. обработке в кислой среде. З. П.

79374 П. Непромокаемые воздухопроницаемые ткани и способ их получения (Tissu imperméable aéré et son procédé de fabrication.) [Ets Georges Bolet et Cie.]. Франц. пат. 1098421] 26.07.55 [Teintex, 1956, **21**, № 2, 159 (франц.)]

Новые непромокаемые воздухопроницаемые ткани отличаются тем, что они пронизаны множеством малых отверстий с диаметром достаточно малым для того, чтобы возникающие капиллярные силы препятствовали пропуску через них воды, не затрудняя вместе с тем прохода газов, напр., сухого или влажного воздуха. Способ придания непромокаемой газонепроницаемой ткани воздухопроницаемости предусматривает пропуск ее между двумя валами под небольшим давлением. Наружная поверхность одного из этих валов снабжена множеством малых очень острых игл, наружная поверхность второго вала покрыта сукном. Когда непромокаемая ткань проходит между валами, иглы первого вала пронизывают ее, проникая в суконное покрытие второго вала. О. С.

79375 П. Способ нанесения на волокнистые материалы водостойких покрытий, пропиток, печати. Кремер, Хёльшер (Verfahren zur Herstellung naßfester Überzüge, Imprägnierungen, Drucke u. dgl., auf faserigem Material. Craemer Karl, Hölscher Friedrich) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 906568, 15.03.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 39, 8943 (нем.)]

Ткани или другие текстильные материалы пропитывают водной (в случае необходимости содержащей пигмент) диспресией, которая наряду с продуктом полимеризации, имеющим подвижный атом галоида и кислотно-амидные группы, содержит продукт предварительной конденсации, а также соответствующие катализаторы. Пригодны, напр., сополимеры дихлорэтилена и амида акриловой к-ты или винил-β-хлорэтилового эфира и амида метакриловой к-ты и как продукты предварительной конденсации — мочевино-, меламино-, уретано- или фенолальдегидные смолы. З. З.

79376 П. Способ придания тканям водоупорности. Деннетт (Procédé d'hydrofugation des tissus. Dennett Firth L.) [Dow Corning Corp.]. Франц. пат. 1097016, 28.08.55 [Teintex, 1956, **21**, № 2, 155 (франц.)]

Способ придания тканям водоупорности с сохранением требующейся мягкости, несминаемости и драпируемости состоит в пропитке ткани продуктом совместного гидролиза смеси, содержащей в основном следующие в-ва: а) 65—95 мол. % соединения общей ф-лы: $(CH_3)_2SiX_2$ (X — Cl или алкоксил) и б) 5—35 мол. % соединения общей ф-лы $HSiX_3$, затем пропитанную ткань нагревают при т-ре >38° (напр., в течение 18 мин. в сушилке при 150°). О. С.

79377 П. Новые составы для придания органическим волокнистым материалам водоупорности (Nouvelles compositions pour l'hydrofugation des matières organiques fibreuses.) [Soc. des Usines Chimiques Rhône—Poulenc]. Франц. пат. 1087484, 24.02.55 [Bull. Inst. text. France, 1955, № 55, 176—177 (франц.)]

Для придания текстильным изделиям устойчивой к стирке водоупорности пользуются эмульсиями, составляемыми из органич. р-ра масла и метилполисилоксановой смолы (**I**), с добавкой водн. р-ра титаната триэтаноламина (**II**). Все это превращают в водн. эмульсию с помощью эмульгатора. **I** должна характеризоваться отношением $CH_3 : Si = 1{,}3—1{,}7$. Ее получают гидролизом смесей метилхлорсиланов. Метилполисилоксановое масло (**III**) должно характеризоваться отношением $CH_3 : Si = 1{,}9—2{,}1$ и кинематич. вязкостью 50—30 000. **II** готовят р-цией между сложным эфиром титаната и триэтаноламином. В состав эмульсии вводят: 15—60% **I**; 5—35% **II** и 15—50% **III**. Обработку проводят замочкой при перемешивании с последующим каландрированием при доведении остаточного содержания продукта на ткани (считая на сухой вес) до 0,5—0,6% от ее веса. Ткань затем подвергают термич. обработке при 100—120° в течение 1—30 мин. Д. К.

79378 П. Состав для придания огнестойкости (Fire retardent) [Titan Co., Inc.]. Австрал. пат. 162651, 19.05.55

Способ приготовления устойчивых р-ров, придающих огнестойкость целлюлозным материалам, отличается тем, что готовят смесь монокарбоновой к-ты, воды, HCl и Sb_2O_3, к которой при 30—50° добавляют $TiCl_4$. На 1 *л* воды берут 200—267 *г* Ti, считая на TiO_2. На каждый моль Ti вводят 1,0—3,0 моля монокарбоновой к-ты, 0,6—1,0 моля сурьмы, 1—3 моля хлоридов, считая на хлориад титана и HCl вместе, и на каждый моль сурьмы — дополнительно 3,0 моля хлорида. З. П.

79379 П. Огнестойкая ткань, способ и раствор для ее получения. Салливан, Паник (Tissu ignifugé et procédé et solution pour sa fabrication. Sullivan William F., Panik Irene M.) [Titan Co. Inc.]. Франц. пат. 1097603, 7.07.55 [Teintex, 1956, **21**, № 2, 157 (франц.)]

Для придания тканям огнестойкости проводятся следующие операции. 1 Пропитка ткани водн. р-ром, содержащим: а) элементы Ti и Cl и радикалы уксусной, муравьиной или пропионовой к-т, в связанном и ионизованном состоянии, причем кол-во Ti эквивалентно 65—250 *г/л* TiO_2, а отношение хлора и радикалов к-т — соответственно 0,5—1,5 и 1—3 *г-моль* на 1 *г-атом* Ti, в результате чего эти элементы и радикалы находятся в виде ацетохлористого титана, образованного при р-ции тетрахлористого титана с уксуснокислым свинцом; б) 0,4—1,2 *г-моль* треххлористой сурьмы на 1 *г-атом* Ti в связанном состоянии. 2. Обработка пропитанной ткани щел. в-вом при pH 7,5—12. 3. Неполная сушка в течение 1—1,5 часа при ⩽60° с целью желатинизирования р-ра внутри волокна. Придаваемая

огнестойкость не снижается после 6 стирок в мыльном р-ре при 70°. О. С.

79380 П. Способ придания целлюлозным материалам огнестойкости. Малован (Methods for rendering cellulosic materials fire-resistant and products produced thereby. Malowan John E.) [Monsanto Chemical Co.] Канад. пат. 515267, 2.08.55

Для придания целлюлозным материалам огнестойкости их обрабатывают водорастворимым продуктом конденсации мочевины и CH_2O, меламина и CH_2O или меламина с фурфуролом, смешанным с водорастворимым продуктом конденсации хлорокиси фосфора с безводн. аммиаком, характеризуемым отношением N к P 2,1—2,3; мол. в. 200—250 и pH водн. р-ра 7—8,5. Далее следует термич. обработка при 100—200°. О. С.

79381 П. Текстильное изделие и способ его обработки. Джефферсон, Файн III (Textile process and product. Jefferson George D., Fine Richard D., III) [Atlas Powder Co.]. Канад. пат. 509647, 1.02.55

Текстильный материал из филаментарного или штапельного искусств. волокна обрабатывают продуктом, содержащим 50—97,5% удаляемого в промывке текстильного замасливающего в-ва, состоящего из 1) неполных сложных эфиров нейтр. органич. полиоксисоединений с 2—6 атомами С и насыщ. жирных к-т с 12—30 атомами С, 2) сложных диэфиров гексидов и насыщ. к-т с 12—30 атомами С, 3) нерастворимых в воде сложных эфиров полиоксиалкиленовых простых эфиров нейтр. полиоксисоединений с 2—6 атомами С и насыщ. жирных к-т с 12—30 атомами С и 4) нерастворимых в воде полиоксиалкиленовых простых эфиров неполных сложных эфиров нейтр. органич. полиоксисоединений с 2—6 атомами С и насыщ. жирных к-т с 12—30 атомами С, напр., моностеарата диэтиленгликоля или смеси монопальмитата сорбитана и тристеарата полиоксиэтиленсорбитана, в котором содержится в среднем 16 оксиэтиленовых групп на моль, и 50—2,5% четвертичного морфолиниевого соединения ф-лы: $CH_2—CH_2—N(R)(R')(R'')—CH_2—CH_2—O$ (R — анион алкилсульфата, содержащего 1—2 атома С, R′ — алифатич. остаток, содержащий 12—30 атомов С и R″— алкил с 1—2 атомами С), напр. N-цетил,-, N-этилморфолинийэтосульфат. О. С.

79382 П. Стабилизация текстильных изделий из белковых волокон. Кайн (The stabilization of protein-containing textiles and the resulting products. Kine Benjamin B.) [Rohm & Haas Co.]. Пат. США 2719072, 27.09.55

Для снижения способности к усадке изделия пропитывают водн. эмульсией сополимеров, содержащих: 1) 2—10 вес. % акрилата или метакрилата этилмочевины и 2) 90—98% алкилэфиров акриловой или метакриловой к-ты, в которых алкильные радикалы содержат 1—8 атомов С. Затем проводят сушку и термич. обработку изделий при т-ре $\geqslant$116°, не допуская их обугливания. С. С.

79383 П. Аппретирующий состав для изделий из стеклянного волокна. Дирдерф (Size composition and fibrous glass articles coated therewith. Deardurff Lawrence R.) [Owens-Corning Fiberglas Corp.]. Пат. США 2684309, 20.07.54

Аппретирующий состав содержит 30—50 вес. % терфенила и ~50—70 вес. % гидрогенизированного терфенила.

79384 П. Термометрический метод и аппаратура для определения количества пропитывающих веществ в ткани. Джонсон, Уэнер (Thermometric method and apparatus for determinig the amount of impregnite in cloth. Johnson Warren C., Wehner Philip) [United States of America as represented by the Secretary of the Navy.]. Пат. США 2672403, 16.03.54

Импрегнированную ткань помещают в аппарат, содержащий термочувствительный состав, на определенном расстоянии от последнего, и добавляют определенное кол-во в-ва, вступающего в экзотермич. р-цию с в-вом пропитки. Выделяющаяся при этом теплота р-ции пропорциональна содержанию пропитывающего в-ва в ткани. Аппарат предварительно градуируют по образцам ткани, содержащим определенное кол-во пропитки. Л. Б.

См. также: Структуры фиброина шелка 78271, 78284, 78307, 78313. Св-ва волокон 79797, 79798. Дерматиты, вызываемые тканями 80422.

ВЗРЫВЧАТЫЕ ВЕЩЕСТВА. ПИРОТЕХНИЧЕСКИЕ СОСТАВЫ

См.: Чувствительность азида свинца 77511. Горение пороха 77628

ЛЕКАРСТВЕННЫЕ ВЕЩЕСТВА. ВИТАМИНЫ. АНТИБИОТИКИ

79385. Суспендирующая способность силиката алюминий-магния. Пьента, Маркус, Бентон (The suspending capacity of colloidal aluminum magnesium silicate. Pienta Joseph J, Jr., Marcus Arnold D., Benton Byrl E.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Pract. Pharmacy Ed., 1954, **15**, № 7, 414—415, 427 (англ.)

Выпущенный под названием «Veegum» силикат алюминий-магния (I) превосходит по своей суспендирующей способности многие другие применяющиеся в фармации для этой цели препараты, как то метоцел, бентонит, альгинат натрия. Изучение производилось на суспензиях 10% $BaSO_4$, 20% каолина, 6% $Ca(OH)_2$, 8% ZnO, к которым прибавлялся 5% **I**. Высокая защитная активность **I** объясняется способностью **I** при стоянии образовать тиксотропные гели. О. М.

79386. Устойчивость эфедрина в жидком препарате эфедрина N. F. Пернаровский, Чаттен (The stability of ephedrine in compound ephedrine spray N. F. Pernarowski M., Chatten L. G.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1955, **44**, № 9, 526—529 (англ.)

Хранение препаратов эфедрина N. F. IX в течение одного года показало их устойчивость — потери эфедрина незначительны. Для предотвращения значительных потерь эфедрина при хранении необходимо тщательно контролировать качество материалов, входящих в препарат. В качестве р-рителя для этого препарата наиболее целесообразно применять устойчивый легкий жидкий парафиновый углеводород; приводятся методы контроля чистоты указанного р-рителя. Ю. В.

79387. Облицовка таблеток, не содержащая сахара. Голод, Хёйк (Sugar-free tablet coating. Golod William H., Huyck C. Lee), Drug and Cosmetic Industry, 1955, **77**, № 5, 620, 621, 700—701 (англ.)

В результате опытов облицовки таблеток с $NaHCO_3$ водн. р-ром карбоксиметилцеллюлозы, смешанным с карбоваксом 6000 и изопропиловым спиртом, установлено, что скорость растворения облицованных таблеток в искусств. желудочном соке почти не отличается от таковой необлицованных. Ю. В.

79388. Мазевые основы из полиглицеринстеарата. Часть IV. Эмульсионные основы масло — в — воде. Бхируд, Кхорана (Ointment bases with polyglycerol stearates. Part IV. Oil — in — water emulsion bases. Bhirud S. D., Khorana M. L.), Indian J. Pharmacy, 1955, **17**, № 2, 26—31 (англ.)

Изучались в отношении способности образовывать эмульсионные мазевые основы два полиглицеринстеарата: № 5 (КЧ 2.6, ЧО 104,7, число OH 216, ИЧ 1.2, т. пл. 43°) и № 6 (КЧ 2,1, ЧО 99,3, число OH 314; ИЧ 0,9, т. пл. 41°). В результате испытания целого ряда разных составов с их участием установлено, что наиболее удовлетворитель-

ный результат в отношении стабильности при разных т-рах и pH, совместимости и выделения лекарственного препарата in vitro и in vivo, и наименьшей способности вызывать раздражение, дает следующая ф-ла: полиглицеринстеарат № 5—30 *г*, твердый парафин — 40 *г*, белый вазелин — 30 *г*, дистилл. вода — 200 *мл*. Часть III см. РЖХим, 1956, 69719 Л. М.

79389. Спектрофотометрическое определение терпингидрата. Платт, Джеймс (A spectrophotometric assay for terpin hydrate. Platt Herbert, James Arthur E.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1955, **44**, № 11, 666—668 (англ.)

Применение спектрофотометрич. метода (с фосфорномолибденовой к-той) показало возможность точного определения терпингидрата в его препаратах: микрокристаллич. суспензии в ментоле и эвкалиптовом масле; в таблетках, содержащих кодеин, беладону, NH_4Cl, тартраты К и Sb и в различных экстрактах и жидких препаратах, за исключением содержащих глицерофосфаты Na и К. Ю. В.

79390. Спектры абсорбции антигистаминных веществ в ультрафиолетовом свете. Клекнер, Озол (Ultraviolet absorption spectra of antihistaminic agents. Kleckner Lewis J., Osol Arthur), J. Amer. Pharmac. Assoc Scient. Ed., 1955, **44**, № 12, 762—765 (англ.)

Определены спектры абсорбции в УФ-свете HCl-антазолина, HCl-хлорциклизина, цитрата хлоротена, HCl-метапирилена, тартрата фениндамина, малеата пириламина, HCl-тенилдиамина и HCl-трипеленамина в водн. р-рах при различных значениях pH и в р-рах в спирте; приведены спектрограммы и характеристики абсорбции, пригодные для идентификации указанных в-в и определения их в таблетках. Для экстракции из таблеток и последующего спектрофотометрич. исследования р-ров спирт следует предпочесть воде. Ю. В.

79391. Новый метод определения фармацевтических препаратов с помощью распределительной хроматографии. Бейнс (A new partition chromatographic procedure for the assay of pharmaceuticals. Banes Daniel), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1954, **43**, № 10, 580—584 (англ.)

Подробно описан способ быстрого определения дигитоксина, колич. разделения стрихнина и хинина и анализа смеси аспирина, фенацетина и кофеина. Метод применим для определения эстрогенных препаратов, барбитуратов, сердечных глюкозидов и сульфамидов, а также для анализов пищевых экстрактов, крови и других биологич. жидкостей. М. К.

79392 П. Лечебные смеси кремнийорганических соединений. Хатчер, Баннелл (Curable organo-silicon compositions. Hatcher David B., Bunnell Raymond H.) [Allied Chemical & Dye Corp.]. Канад. пат. 507920, 7.12.54

Смеси Si-органич. соединений получают конденсацией продуктов гидролиза в-в: а) в-ва, содержащего атом Si, связанный с четырьмя одновалентными остатками, из которых 1—3 могут быть этильными группами и 3—1 гидролизующимися остатками и б) в-в общих ф-л $R^5[Si(R^4)(R^6)R]_n Si(R^2)(R^3)R^4$ или $R'(R^2)SiCH_2Si(R^4)(R^5)CH_2Si(R^7)(R^8)CH_2$ (R — 2-валентный углеводородный остаток, могущий содержать атомы Cl; R′, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7 и R^8 — гидролизующиеся остатки; $n = 1$ или 2); молярное соотношение в-в а : б = от 99 : 1 до 55 : 45. В частности, приведена смесь продуктов гидролиза диэтилдихлорсилана и 1,6-*бис*-(трихлорсилил)-2,5-диметилгексана, взятых в указанных выше соотношениях. В. У.

79393 П. Способ получения производных сукцинимида. Миллер, Лонг (Procédé de préparation de composés de la succinimide. Miller Charles A., Long Loren M.) [Parke Davis Co.]. Франц. пат. 1079805, 2.12.54 [Prod. pharmac., 1955, **10**, № 7, 439 (франц.)]

α,β-Диметилянтарный ангидрид вводят в р-цию с *н*-пропиламином и нагревают полученный промежуточный продукт при 100—350°. Ю. В.

79394 П. Новые аминооснования и способ их получения (Nouvelles bases aminées et leur procédé de préparation) [Cilag Soc. An.]. Франц. пат. 1079665, 1.12.54 [Prod. pharmac., 1955, **10**, № 7, 439 (франц.)]

Производные амино-5-метилпиримидина общей ф-лы (I): $H_2NCH_2CHC(R^2)N{=}C(R')N{=}C(R^3)$ вводят в р-цию с соединениями, которые могут выделять радикал ф-лы $R{-}R^4{-}CH{=}$(II), причем в ф-лах I и II; R′—H, алкил, аралкил, или амино-, алкиламино-, алкокси-, аралкокси-, тиолалкил-, аралкилтио-, ацил-, или ароилтиогруппа, R^2 — гидроксил или аминогруппа, R^3—H или алкил, R^4 — алкил или алкилен прямой или разветвленный или непосредственная связь C—C и R — насыщ. изоциклич. или гетероциклич. остаток, или ароматич. радикал, который может быть замещен гидроксилом, алкилом, алкоксилом, нитро-, амино-, ациламино-, алкиламино-, диалкиламино-, уреидо-, N-алкилуреидогруппой, а также с солями указанных соединений с нетоксичными органич. или минер. к-тами. Ю. В.

79395 П. Способ получения N-ациламинодиолов (Procédé de préparation de N-acylamino-diols) [Lepetit S. p. A.]. Франц. пат. 1073389, 24.09.54 [Prod. pharmac., 1955, **10**, № 1, 36 (франц.)]

Патентуется способ получения внутреннего ангидрида N-ацилглицина и конденсация Клайзена между активным H в 4-положении 2-фенил- (или алкил)-оксазол-5-она и бензойным ангидридом, замещ. или незамещ. или хлористым бензоилом замещ, или незамещ. Эти р-ции могут быть осуществлены без какой-либо заметной деструкции, если применяют в качестве катализатора органич. основание или если р-цию проводят в присутствии щел. ацетата или щел. соли N-ацилглицина, или же, предпочтительно, вводят в р-цию щел. соль N-ацилглицина и бензойный ангидрид, замещ. или незамещ. в присутствии органич. основания (напр., пиридина). Полученное промежуточное производное оксазол-5-она превращается в кетон, который подвергают формилированию и затем восстанавливают известными способами в N-ациламинодиол. О. С.

79396 П. Способ получения терапевтически активных галоидоводородных солей аминоэфиров (Verfahren zur Herstellung von therapeutisch wirksamen halogenwasserstoffsauren Salzen von Aminoäthern) [N. V. Koninklijke Pharmaceutische Fabrieken v/h Brocades-Stheeman & Pharmacia]. Пат. ФРГ 927689, 16.05.55

Для получения галоидоводородных солей аминоэфиров общей ф-лы: $R^1R^2R^3C = O = R^4N(R^5R^6H)x$ [R^1 и R^2 — углеводородные остатки, из которых по меньшей мере один является циклич. преимущественно ароматич., R^3 — углеводородный остаток или H, R^4 — алкилен, R^5 и R^6 — углеводородные остатки, которые вместе с N могут образовывать цикл, а *x* — галоид] компоненты $R^1R^2R^3Cx$ вводят в р-цию с $HO - R^4 = NR^5R^6$ в молекулярных отношениях без прибавления в-в, связывающих к-ты, в среде индиферентного полярного р-рителя, напр. нитро-, хлор-, дихлор-бензола или их смесей. Смесь обоих компонентов может быть медленно прибавлена к кипящему р-рителю. Смесь 1010 *г* дифенилхлорметана и 445 *г* диметиламиноэтанола (I) в течение 1,5 час. прибавляют к кипящей смеси 2,5 *л* нитробензола и 1 *л* хлорбензола, затем кипятят еще 30 мин. и оставляют в холодильнике на 12 час. Получают 700 *г* хлоргидрата диметиламиноэтилового эфира бензгидрола (II), а из маточника еще 235 *г*, т. пл. 159—164° (из этилацетата-спирта 6 : 1); общий выход 70%. Аналогично 202,5 *г* дифенилхлорметана и 89 *г* I в 200 *мл о*-дихлорбензола

дали выход 85% **II**; 0,1 моля метил-4-дифенилхлорметана и 0,1 моля **I** в 20 *мл* *о*-дихлорбензола дали 80% 4-метил-**II**, т. пл. 150—152°, 0,1 моля 2-этилдифенилхлорметана и 0,1 моля **I** в *о*-дихлорбензоле дали 80% 2-этил-**II**, т. пл. 116—117°, т. кип. основания 172—175°/2 *мм*; 0,1 моля 2,6-диметилдифенилхлорметана и 0,1 моля **I** в *о*-дихлорбензоле дали 75% 2,6-диметил-**II**, т. пл. 164—165°, т. кип. основания 168—175°/5 *мм*; 8-хлортеофиллинат основания, т. пл. 113—117°. Соединения эти обладают противогистаминным и спазмолитич. действием. О. М.

79397 П. Способ получения хлорсодержащих уретанов. Вейе, Гофман (Verfahren zur Herstellung von chlorhaltigen Urethanen. Weihe Adolf, Hoffmann Ulrich) [Deutsche Gold-und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler]. Пат. ФРГ 926549, 21.04.55

Нагревают ClCN с в-вами, содержащими ⩾2 оксигруппы (по пат. ФРГ 919168, РЖХим, 1956, 1796), с тем отличием, что р-цию проводят под давлением (а также в инертном р-рителе). В автоклав, покрытый внутри Ag, загружают охлажденный до —25° р-р 242 *г* ClCN в 500 *г* CH_2Cl_2, нагревают до 60°/5 *ат* и вводят под давлением при 60—65° в течение 2,5 час. 360 *г* 1,4-бутандиола и размешивают еще 2 часа. По охлаждении прибавляют 600 *г* CH_2Cl_2, нагревают до кипения и отфильтровывают 176 *г* бутанолдиуретана, охлаждением фильтрата выкристаллизовывают 332 *г* $Cl(CH_2)_4OCONH_2$ и из р-ра выделяют 122 *г* 1,4-дихлорбутана. Аналогично из 300 *г* ClCN в 400 *г* CH_2Cl_2 и 248 *г* безводн. $HOCH_2CH_2OH$ получают хлорэтилкарбамат, $Cl(CH_2)_2OCONH_2$, выход 86%. В. У.

79398 П. Диаминосоединения и способ их получения (Composés de diammonium et leur procédé de préparation) [J. R. Geigy Soc. An.]. Франц пат. 1080464, 9.12.54 [Prod. pharmac., 1955, **10**, № 7, 438 (франц.)]

α,ω-*Бис*-галоидацилоксиалканы (ацил — остаток алифатич. ряда) общей ф-лы $R'C_nH_{2n}COO(CH_2)_mOOCC_nH_{2n}R'$ вводят в р-цию с 2 молекулами вторичных аминов ф-лы (R)(R)NH. Полученные дитретичные α,ω-*бис*-аминоацилоксиалканы обрабатывают алкилирующими агентами общей ф-лы RR''; в приведенных ф-лах R — алкильные остатки с низким мол. весом, одинаковые или разные, причем два R могут образовать с атомом N гетероциклич. ядро из 5—6 атомов, напр. остаток пирролидина, пиперидина, 2-метилпиперидина или морфолина. R' — —Cl, Br или J; R'' — атом Cl, Br или J или группы $—OSO_2OCH_3$, $—OSO_2OC_2H_5$ или $—OSO_2$-арил. В данном случае анион R'' может быть заменен другим одновалентным анионом или R'' представляет собой эквивалент поливалентного аниона; *m* 6—14; *n* 1—4. Ю. В.

79399 П. Тиосемикарбазоны, обладающие лечебным действием (Chemotherapeutic thiosemicarbazones) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Англ. пат. 709942, 2.06.54 [J. Appl. Chem., 1954, **4**, № 12 ii 775 (англ.)]

Тиосемикарбазоны общей ф-лы $n\text{-}C_6H_4XYC_6H_4CH{=}NNHCSNH_2\text{-}n'$, где X—$NO_2$, NH_2, NH — ацил, а Y — звено, связующее два ароматич. кольца: —CO—, —S—, —SO_2—. Тиосемикарбазид дает с 4-*n*-нитрофенилбензальдегидом (т. пл. 127°) в кипящем спирте, содержащем немного CH_3COOH, тиосемикарбазон, т. пл. ~250°. Описаны следующие тиосемикарбазоны 4-альдегидов: 4'-нитробензофеноно-, т. пл. 232—233° (разл.), 4'-аминодифенилсульфидо-, т. пл. 216°, 4'—нитродифенилсульфоно-, т. пл. 245° (разл.), 4'-ацетамидодифенилсульфоно-, т. пл. 185°. О. М.

79400 П. 1-(3',4'-диоксифенил)-1-оксо-2-аралкиламиноэтаны и способ их получения. Бумм 1-(3',4'-dihydroxyphenyl)-1-oxo-2-aralkyl-amino-ethanes and process for the production thereof. Bumm E.) [Tropопwerke Dinklage & Co]. Англ. пат. 707360, 14.04.54 [J. Appl. Chem., 1954, **4**, № 11, ii646 (англ.)]

Указанные соединения общей ф-лы $C_6H_3(OH)_2\cdot COCH_2NHRC_6H_5$ (R = — CH_2CH_2— или другой нормальный или разветвленный 2-валентный алифатич. углеводородный радикал с 2—6 атомами C) и их соли с к-тами получают гидролизом соединений общей ф-лы $C_6H_3(OR')COCH_2NHRC_6H_5$(R'—$SO_3H$ или $C_6H_5CH_2$) к-той или щелочью, когда R'—HSO_3, или же нагреванием с к-той или гидрированием в присутствии Pd, когда R—$C_6H_5CH_2$. 3,4-Дибензилоксиацетофенон р-цией с 1 молем Br_2 в $CHCl_3$ дает 2-бром-1-кето-1-(3'4'-дибензилоксифенил)-этан (т. пл. 91—92°), дающий с избытком $C_6H_5(CH_2)_2NH_2$ и последующей обработкой $HBr + CO(CH_3)_2$ (1 : 1) 1-(2'-фенилэтиламино)-2-кето-2-(3',4'-дибензилоксифенил)-этанбромгидрат (т. пл. 220°), который каталитически дебензилируют в 1-(2'-фенилэтиламино-)-2-кето-2-(3',4'-диоксифенил)-этанбромгидрат, т. пл. 195—196°. Описано также получение 1-(3'-фенилпропиламино)-2-кето-2-(3';4'-диоксифенил)- этанхлоргидрата (т. пл. 224—226°) 2-(3'-фенилпропиламино)-1-кето-1-(3',4'-дибензилоксифенил)-этана (т. пл. 208°), 2-(3'-фенилпропиламино)-1-кето-1-(3',4'-диоксифенил)-этанбромгидрата, 2-(4'-фенил-2'-бутиламино)-1-кето-1-(3',4'-диоксифенил)-этанхлоргидрата (т. пл. 225—226°), 2-(2'-фенилэтиламино)-1-кето-1-(3',4'-ди-*n*-толуолсульфонилоксифенил)-этана (кислый оксалат, т. пл. 183—184°), 2-(2'-фенилэтиламино)-1-кето-1-(3',4'-диоксифенил)-этанбромгидрата (т. пл. 193—195°), 2-бром-1-кето-1-(3',4'-ди-*n*-толуолсульфонилоксифенил)-этана (т. пл. 89—91°) и 3,4-ди-*n*-толуолсульфонилоксиацетофенона, т. пл. 144—145°. Продукты применимы в качестве спазмолитич. средств. Я. К.

79401 П. Способ получения *n*-аминосалицилатов антигистаминных оснований. Эрхарт, Аумюллер, Бестиан, Ледичке (Verfahren zur Herstellung von *p*-Aminosalicylaten von Antihistaminbasen. Ehrhart Gustav, Aumüller Walter, Bestian Walter, Leditschke Heinrich) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 928530, 2.06.55

Эквимолекулярные кол-ва *n*-аминосалициловой к-ты (**I**) и соединений общей ф-лы $R^3C_6H_5CH(CH_2)_2NR'R^2$ (**II**) или $R^4(CH_2)_2NR'R^2$ (**III**), где R' и R^2 — метил или $NR'R^2$ — остаток пирролидина, R^3 — пиридил или тиазолил, а R^4 — остаток фентиазина, вводят в р-цию обмена. Те же соединения получают двойным обменом эквимолекулярных кол-в щел. или щел.-зем. солей **I** и солей неорганич. к-т **II** или **III**. Получены следующие *n*-аминосалицилаты (**IV**): 1-фенил-1-пиридил-(2')-3-диметиламинопропан-**IV**, т. пл. 144—145° (разл.); 1-фенил-1-тиазолил-(2'-3- N-пирролидинпропан- **IV**, т. пл. 161—162° (разл.); 1-фенил-1-пиридил-(2')-3-N-пирролидинпропан-**IV**, т. пл. 171—172° (разл.); 10-диметиламиноэтилфентиазин-**IV**, т. пл. 159—160° (разл); 10-пирролидиноэтилфентиазин-**IV**, т. пл. 162-163°. Полученные соединения в 1,5—2 раза активнее соответствующих фосфатов и хлоргидратов. Ю. В.

79402 П. Способ получения 3,4-диокси-α-изопропиламинопропиофенона и его солей с кислотами. Энгелхардт (Verfahren zur Herstellung von 3,4-Dioxy-α-isoprороylaminopropiophenon und seinen mit Säuren gebildeten Salzen. Engelhardt Edward Louis) [Merck & Co., Inc.]. Пат. ФРГ 924985, 10.03.55

3,4-Дибензилокси-α-бромпропиофенон вводят в р-цию с изопропиламином и полученный 3,4-дибензилокси-α-изопропиламинопропиофенон, предпочтительно в виде бромгидрата, гидрируют при обыкновенном или повышенном давлении в присутствии Pd/C в растворителе, не реагирующем с H_2. Так, 21,2 *г* (0,05 моля) 3,4-дибензоилокси-α-бромпропиофенона и 9,3 *г* (0,157) моля изопропиламина растворяют в 300 *мл* абс. спирта, нагревают ~3 часа с обратным холодильником на паровой бане, упаривают до 50 *мл*, обрабатывают смесью 10 *мл* 48%-ной HBr и 90 *мл* воды и, после выпадения кристаллич. осадка, доводят объем водой до ~1 *л* и отфильтровывают осадок.

ХИМ

После перекристаллизации из спирта — эфира получают с 84%-ным выходом 3,4-дибензилокси-α-изопропиламинопропиофенонбромгидрат, т. пл. 192—193 (с разл.); 16,75 *г* (0,0346 моля) бромгидрата и 5 *г* 10%-ного Pd/C суспендируют в 100 *мл* абс. спирта и взбалтывают 3 часа в атмосфере H_2 при ~20° и давл. 2,5 *am*. После поглощения 2 молей H_2 отфильтровывают катализатор, отгоняют спирт под пониженным давлением при ~55—60°, остаток (сырой 3,4-диокси-α-изопропиламинопропиофенонбромгидрат) перекристаллизовывают из смеси 95% спирта и эфира и высушивают в вакууме при 110°. Для получения свободного основания 3,04 *г* (0,010 моля) бромгидрата растворяют в 30 *мл* воды, охлаждают р-р льдом, после чего при непрерывном перемешивании в атмосфере N_2 добавляют по каплям 2,5 *мл* водн. 4,98 н. NH_4OH; после выпадения светло-желтого осадка дополнительно перемешивают 15 мин., отделяют осадок свободного основания, последовательно промывают его холодной водой, абс. спиртом и сухим эфиром и высушивают в вакуум-эксикаторе над конц. H_2SO_4 и натронной известью. При предварительном нагревании до 170° и дальнейшем повышении т-ры пробы ~2°/мин., т-ра плавления основания 174—174,5° (с разл.). Описано также получение хлоргидрата и сульфата; т-ра плавления последнего 218—219 (с разл.). Продукты являются весьма активными бронходилататорами, оказывают значительно меньшее действие на сердце и легко всасываются. Я. К.

79403 П. Способ получения замещенных дифенилтиомочевин. Хюбнер, Шольц (Procédé de préparation de nouvelles diphénylthiourées substituées. Huebner Charles F., Scholz Casear R.) [Ciba A.-G.]. Франц. пат. 1080728, 13.12.54 [Prod. pharmac., 1955, **10**, № 7, 438 (франц.)]

Для получения соединений общей ф-лы *n*-$RC_6H_4NHCSNHC_6H_4R'$-(*n*), где каждый из R и R' — *н*-бутил или пентил или алкоксиалкил, содержащий в сумме 4—5 атомов С и О, причем R и R' связаны с фенильными ядрами с помощью метиленовых групп, входящих в их состав, применяют известные способы получения 1,3-дизамещ. тиомочевины. Ю. В.

79404 П. Способ получения производных пирролидина, обладающих спазмолитическим действием. Херлбут (Verfahren zur Herstellung von spasmolytisch wirksamen Pyrrolidinverbindungen. Hurlbut Eugene) [The Upjohn Co.]. Пат. ФРГ 923915, 24.02.55

Указанные соединения, одновременно совмещающие в себе действие атропина и папаверина, получают р-цией обмена α,α'-двузамещ. алифатич. карбоновых к-т (напр., двузамещ. уксусной к-ты) общей ф-лы RR'R"-CCOOH (R — H или алкил, R' — арил, аралкил, циклоалкил или циклоалкенил, R"—алкил или имеет значения R') или галоидангидридов таких к-т с пирролидил-1-алканоламиобщей ф-лы $HOC_nH_{2n}R'''$ (R''' — остаток пирролидила-1-, монометилпирролидила-1-, или диметилпирролидила-1-, а $n = 2$, 3 или 4) или р-цией обмена щел. соли указанной карбоновой к-ты с пирролидил-1-галоидалкилом общей ф-лы $XC_nH_{2n}R'''$, где X—галоид, а R''' имеет указанные выше значения. Полученные основные эфиры общей ф-лы $RR'R''CCOOC_nH_{2n}R'''$ переводят в соли с помощью минер. или органич. к-ты или в соединения четвертичного аммония р-цией обмена с галоидалкилами. Напр. 42,4 *г* дифенилуксусной к-ты нагревают 1 час с 71,4 *г* хлористого тионила, избыток последнего и бензол, добавляемый в 3 приема по 50 *мл*, отгоняют на водяной бане в вакууме, к охлажд. дифенилацетилхлориду прибавляют 100 *мл* сухого ксилола и 23 *г* β-(пирролидил-1)-этанола в 50 *мл* ксилола, нагревают смесь 0,5 часа и оставляют на ночь в холодильном шкафу, декантируют ксилол с нижней твердой части, которую растворяют в 250 *мл* воды и экстрагируют эфиром; водн. слой подщелачивают Na_2CO_3 и повторно обрабатывают эфиром; эфирные вытяжки сушат, отгоняют эфир, оставшееся масло перегоняют в вакууме и получают β-(пирролидил-1)-этиловый эфир дифенилуксусной к-ты (I), т. кип. 168—176°/0,08 *мм*; обработка р-ра I в абс. спирте сухим HCl дает HCl-I, т. пл. 126—127° (сп.-этилацетат), хорошо растворим в воде. Аналогично получены: β-(пирролидил-1)-этиловый эфир (II) α-фенил-α'-(Δ²-циклопентенил)-уксусной к-ты, т. кип. 140—150°/0,04 *мм*, хлоргидрат, т. пл. 106,7—107° (из этилацетата); моноцитрат, т. пл. 95,5—97° (из этилацетата); II α-фенил-α'-циклопентилуксусной к-ты, т. кип. 135—141°/0,04 *мм*, хлоргидрат, т. пл. 101—102° (этилацетат); II α-фенил-α'-циклогексилуксусной к-ты, т. кип. 125°/0,06 *мм*, $n^{25}D$ 1,5204, хлоргидрат, т. пл. 129—130°; γ-(пирролидил-1)-пропиловый эфир (III) α-фенил-α'-циклогексилуксусной к-ты, т. кип. 145°/0,06 *мм*, $n^{25}D$ 1,5177, хлоргидрат, т. пл. 123—124,5°; II α-фенил-α'-(Δ²-циклогексенил)-уксусной к-ты, т. кип. 137°/0,07 *мм*, $n^{25}D$ 1,5295, хлоргидрат, т. пл. 132—134°; III α-фенил-α'-(Δ²-циклогексенил)-уксусной к-ты, т. кип. 139°/0,07 *мм*, $n^{25}D$ 1,5260, хлоргидрат, т. пл. 129—133°; β-(пирролидил-1)-изопропиловый эфир (IV) α-фенил-α'-(Δ²-циклогексенил)-уксусной к-ты, т. кип. 120°/0,03 *мм*, $n^{25}D$ 1,5219, хлоргидрат, т. пл. 177—186°; III α,α'-дифенилуксусной к-ты, т. кип. 148°/0,01 *мм*, $n^{25}D$ 1,5492, хлоргидрат, т. пл. 142,5—143,5°; IV α,α'-дифенилуксусной к-ты, т. кип. 119°/0,01 *мм*, $n^{25}D$ 1,5455, хлоргидрат, т. пл. 166—167°; β-(пирролидил-1)-*н*-пропиловый эфир (V) α,α'-дифенилуксусной к-ты, т. кип. 146/0,01 *мм*, $n^{25}D$ 1,5493, хлоргидрат, т. пл. 117,5—120°; II α-*н*-пропил-α'-(Δ²-циклопентенил)-уксусной к-ты, т. кип. 100°/0,03 *мм*, $n^{25}D$ 1,4761, хлоргидрат, т. пл. 67—71°; III α-*н*-пропил-α'-(Δ²-циклопентенил)-уксусной к-ты, т. кип. 120°/0,05 *мм*, $n^{25}D$ 1,4758, хлоргидрат, т. пл. 83—85°; IV α-*н*-пропил-α'-(Δ²-циклопентенил)-уксусной к-ты, т. кип. 105°/0,025 *мм*, $n^{25}D$ 1,4719, хлоргидрат, т. пл. 97—99°; III α-фенил-α'-циклопентилуксусной к-ты, т. кип. 125/0,03 *мм*, $n^{25}D$ 1,5146, хлоргидрат, т. пл. 130—131,5°; IV α-фенил-α'-циклопентилуксусной к-ты, т. кип. 112°/0,03 *мм*, $n^{25}D$ 1,5103, хлоргидрат, т. пл. 120—125°; III α-фенил-α'-(Δ²-циклопентенил)-уксусной к-ты, т. кип. 129°/0,04 *мм*, $n^{25}D$ 1,5220, хлоргидрат, т. пл. 117—120°; IV α-фенил-α'-(Δ²-циклопентенил)-уксусной к-ты, т. кип. 119°/0,05 *мм*, $n^{25}D$ 1,5175, хлоргидрат, т. пл. 184—187°; II α-(Δ²-циклопентенил)-α'-(Δ²-циклогексенил)-уксусной к-ты, т. кип. 110°/0,01 *мм*, $n^{25}D$ 1,5054, хлоргидрат, т. пл. 105,5—106,5°; III α-(Δ²-циклопентенил)-α'-(Δ²-циклогексенил)-уксусной к-ты, т. кип. 124°/0,01 *мм*, $n^{25}D$ 1,5043, цитрат, т. пл. 120,5—122°; IV α-(Δ²-циклопентенил)-α'-(Δ²-циклогексенил)-уксусной к-ты, т. кип. 125°/0,03 *мм*, $n^{25}D$ 1,5008, хлоргидрат, т. пл. 147—158°; V α-(Δ²-циклопентенил)-α'-(циклогексенил)-уксусной к-ты, т. кип. 114°/0,01 *мм*, $n^{25}D$ 1,5065, цитрат, т. пл. 127—129°; II α-*н*-пропил-α'-циклопентилуксусной к-ты, т. кип. 95°/0,01 *мм*, $n^{25}D$ 1,4686, хлоргидрат, т. пл. 102—104°; III α-*н*-пропил-α'-циклопентилуксусной к-ты, т. кип. 101°/0,01 *мм*, $n^{25}D$ 1,4690, хлоргидрат, т. пл. 115,5—116,5°; IV α-*н*-пропил-α'-циклопентилуксусной к-ты, т. кип. 87°/0,008 *мм*, $n^{25}D$ 1,4648, хлоргидрат, т. пл. 107—109°; II α-*н*-бутил-α'-циклопентилуксусной к-ты, т. кип. 104°/0,01 *мм*, $n^{25}D$ 1,4683, хлоргидрат, т. пл. 88—90°; III α-*н*-бутил-α'-циклопентилуксусной к-ты, т. кип. 104°/0,009 *мм*, $n^{25}D$ 1,4688, хлоргидрат, т. пл. 98,5—102°; IV α-*н*-бутил-α'-циклопентилуксусной к-ты, т. кип. 100°/0,01 *мм*, $n^{25}D$ 1,4649, хлоргидрат, т. пл. 103—108°; V α-*н*-бутил-α'-циклопентилуксусной к-ты, т. кип. 110°/0,03 *мм*, $n^{25}D$ 1,4700, хлоргидрат, т. пл. 77—81°; II α-*н*-бутил-α'-(Δ²-циклогентенил)-уксусной к-ты, т. кип. 100°/0,02 *мм*, $n^{25}D$ 1,4752, цитрат, т. пл. 88—89°; III α-*н*-бутил-α'-(Δ²-циклопентенил)-уксусной к-ты, т. кип. 99°/0,005 *мм*, $n^{25}D$ 1,4750, хлоргидрат, т. пл. 76—78°; цитрат, т. пл. 117—118°. Соли четвертичных аммониевых оснований: 7,5 *г* II α-фенил-α-(Δ²-

циклопентил)-уксусной к-ты смешивают с 2,5 *мл* C_2H_5J, нагревают 1 час при 100°, охлаждают, фильтруют, осадок перекристаллизовывают из смеси этилацетата и метанола и получают иодэтилат β-(пирролидил)-этилового эфира α-фенил-α'-(Δ^2-циклопентенил)-уксусной к-ты, т. пл. 127,5—129°. Аналогично получены следующие четвертичные соли: аллилбромид **II** α-фенил-α'-(Δ^2-циклопентенил)-уксусной к-ты, т. пл. 117—119°; иодметилат **II** α-фенил-α'-(Δ^2-циклопентенил)-уксусной к-ты, т. пл. 112,5—114,5°; бромэтилат **II** α-фенил-α'-(Δ^2-циклопентенил)-уксусной к-ты, т. пл. 129—131°; броммэтилат **II** α-фенил-α'-(Δ^2-циклопентенил)-уксусной к-ты, т. пл. 103,5—105,5° Ю. В.

79405 П. Способ получения двузамещенных амидов никотиновой кислоты (Verfahren zur Herstellung eines neuen disubstituierten Nicotinsäureamids) [Cilag A.-G.]. Швейц. пат. 297721—297727,1.0.6.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 10, 2256 (нем.)»

В доп. к швейц. пат. 294511 (РЖХим, 1956, 30457) амиды никотиновой к-ты (**I**), обладающие спазмолитич. действием напр., N-(1,2-дифенилэтил)-N-(2'-пиперидинэтил)-**I**, т. кип. 250—260°/0,8 *мм*, получают взаимодействием пиперидинэтилхлорида с N-(1,2-дифенилэтил)-амидом никотиновой к-ты (**II**) в присутствии $NaNH_2$; N-(1,2-дифенилэтил)-N-(N'-метил-N'-*н*-бутиламиноэтил)-**I** получают взаимодействием N-метил-N-*н*-бутиламиноэтилхлорида с **II** в присутствии $NaNH_2$; аналогично получены N-(1,2-дифенилэтил)-N-(N'-метил-N'-бутиламинопропил)-**I**; N-(1,2-дифенилэтил)-N-(N'-диизопропиламиноэтил)-**I**; N-(1,2-дифенилэтил)-N-(N'-диизопропиламинопропил)-**I**; N-(1,2-дифениламиноэтил)-N-(β-2,6-диметилпиперидиноэтил)- **I**; N-(1,2-дифенилэтил)-N-(γ-2,6-диметилпиперидинопропил)-**I**. Ю. В.

79406 П. Способ получения амидов N-метилтриметилколхициновой кислоты и их солей. Шлитлер, Уффер (Verfahren zur Herstellung von neuen N-Methyl-trimethyl-colchicinsäureamiden und ihren Salzen. Schlittler Emil, Uffer Andreia) [Ciba A.-G.]. Пат. ФРГ 936268, 7.12.55

Производные N-метилтриметилколхициновой к-ты (**I**)—амиды **I** и их соли получают взаимодействием **I** или ее функциональных производных или их изомеров напр. N-метилдезацетилколхицина (**II**) или его изомеров, с NH_3, первичными и вторичными аминами (особенно низкомолекулярными алкил-, алкенил-, алкилен- и циклоалкиламинами) под давлением, при повышенной т-ре. Получаемые основания можно превращать в соли. Патентуемые соединения, как показали биологич. испытания, значительно препятствуют разрастанию опухолей (тормозят деление клеток) и, в отличие от колхицина, применяемого для той же цели, обладают в 50—100 раз меньшей токсичностью. Примеры: 0,5 *г* **II** растворяют в 2 *мл* 3, 5 *M* спирт. р-ра метиламина, нагревают в запаянной трубке 4 часа на кипящей водяной бане; по охлаждении отфильтровывают получаемые с колич. выходом желтые призмы монометиламида-**I**, т. пл. 213—214° (из смеси эф.-пентана), $[\alpha]^{2}{}^{\prime}D-80\pm4°$ (хлф.); аналогично получены диметиламид-**I**, т. пл. 127—128° и 155—156° (эф.-пентан), $[\alpha]^{31}D+326\pm4°$ (хлф.); аллиламид-**I**, т. пл. 141—142° (эф.-пентан), $[\alpha]^{30}D-70\pm4°$ (хлф.); *н*-бутиламид-**I**, т. пл. 128—129° (эф.-пентан), $[\alpha]^{30}D-58\pm4°$ (хлф.); *н*-октиламид-**I**, изобутиламид-**I**. Полученные соединения представляют собой аморфные в-ва; хроматограмма на бумаге показывает их однородность; N,N-тетраметилен(1,4)-амид-**I**, т. пл. 172—174° (эф.), $[\alpha]^{22}D+534\pm4°$ (хлф.); N,N-пентаметилен-(1,5)-амид-**I**, т. пл. 151—152° (пентан), $[\alpha]^{24}D+76\pm4°$ (хлф.); циклогексиламид-**I**, т. пл. 166—168° (эф.), $[\alpha]^{24}D-76\pm4°$; β-оксиэтиламид-**I**, т. пл. 94—96° и 147—149° (эф.). $[\alpha]^{24}D-86\pm4°$ (хлф.); изопропиламид-**I**, т. пл. 159—160° (эф.), $[\alpha]^{24}D-80°$ (хлф.), амид-**I**, т. пл. 198—200° (уксусный эф.) и 120—125° (вода), $[\alpha]D-17\pm3°$ (хлф.); этиламид-**I**, т. пл. 125—126° (эф.), $[\alpha]^{27}D-70\pm3°$ (хлф.); диэтиламид-**I**, т. пл. 137—138° (эф.), $[\alpha]^{24}D-450\pm4°$ (хлф.). и N,N-диметилен-(1,2)-амид-**I**, т. пл. 146—147° (эф.), $[\alpha]^{27}D-90\pm4°$ (хлф.). Исходные в-ва — **II** и **I**, наряду с колхицином, выделяют из экстракта клубней осеннего безвременника (*Colchicum autumnale* L.) или получают известными синтетическими способами. Ю. В.

79407 П. Пиримидины. Фрейзер (Pyrimidines. Frazer G. H.). Австрал. пат. 164054, 28.07.55

Патентуются соединения общей ф-лы (**I**): $NH_2C=NCH=$ $=C(CH_2C_6HRR'R''R''')C(NH_2)=N$, (R—метокси или этокси, R'— этокси, Cl или Br, R'' и R'''— H, метокси, этокси, Cl или Br) и соли к-т и **I**. Ю. В.

79408 П. Производное пиримидина и его получение (Pyrimidine compound and the manufacture thereof) [Soc. Des Usines Chimiques Rhône-Poulenc]. Англ. пат. 718689, 17.11.54

2-Амино-4-диметиламинопроизводное 5-(4'-хлорфенил)-6-этилпиримидина (**I**), его соли и препараты получают р-цией 2-амино-4-галоид-**I** или соответствующего 2-ациламинопроизводного с диметиламином (**II**) или его солями при т-рах предпочтительно выше 100° и под давлением, если применяют свободный **II**; или **II** пропускают в р-р **I** в высококипящем р-рителе, нагретом до 120—150°. В примерах описаны р-ции, осуществляемые нагреванием в запаянной трубке или в автоклаве до 160—180° 2-ацетиламин-4-хлор-**I** с **II** и спиртом; пропусканием **II** в р-р 2-ацетиламин-4-хлор-**I** в феноле и выливанием продукта р-ции в р-р NaOH; пропусканием **II** в суспензию 2-ацетиламин-4-хлор-**I** в пропиленгликоле или 2-этоксиэтаноле и нагреванием HCl-**II** с 2-амино-4-хлор-**I**. Исходный 2-амино-4-хлор-**I** получают конденсацией гуанидина с этил-2-(4'-хлорфенил)-3-пентаноноатом в 15—40%-ном олеуме и хлорирование образовавшегося 2-амино-4-окси-**I** или его ацетильного производного с помощью $POCl_3$. Ю. В.

79409 П. 5-Окси-3, 4, 5, 6-тетрагидропиримидины. Дорнфелд (5-Hydroxy-3, 4, 5, 6-tetrahydropyrimidines. Dornfeld Clinton A.) [G. D. Searle Co.]. Пат. США 2704757, 22.03.55

Патентуются соединения общей ф-лы: $CH_2CH(OH)CH_2N=$ $=CRNH$, где R — бензил, дифенил, пиридил, а также их соли с нетоксич. к-тами. Соединения эти получают конденсацией фенилуксусной, дифенилуксусной, пиколиновой, никотиновой и изоникотиновой к-т с 1,3-диамино-2-пропанолом при 85—200° в присутствии инертного органич. р-рителя. О. М.

79410 П. Способ получения новых производных гексапиримидиндионов-4,6. Вейси (Verfahren zur Herstelung von neuen Hexahydropyrimidin-4,6-dion-derivaten. Vasey Charles Henry) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Пат. ФРГ 925524, 24.03.55

Указанные соединения общей ф-лы $R(R')CCONR''CH_2$-$NHCO$ (**I**)(R — галоидфенил, R' — алкил или алкилен не более, чем с 3 атомами C, R'' — H или алкил не более, чем с 4 атомами C, получают по первому способу р-цией в-в ф-лы $R(R')C(CONHR'')(CONH_2)$ (**II**) с HCOOH (**III**) или $HCONH_2$ (**IV**); вместо **II**, **III** и **IV** могут применяться соединения, образующие указанные в-ва в условиях получения **I**. В качестве р-рителя применяют циклогексанол, метилциклогексанол, N-метил-, N-этил- и N-диметилформамид (**V**), форманилид, N-метил- и N-фенилформанилид, дихлорбензол, нитробензол и монохлорнафталин. Второй путь синтеза **I** состоит в том, что в-ва ф-лы R(R') CCO-NR''C(A)=N—CO(A—H, OH, SH, OAl к или SAl к) восстанавливают в условиях, при которых не происходит отщепления галоида. Производные барбитуровой к-ты вос-

станавливают электролитически, О-алкилбарбитуровые, тиобарбитуровые и S-алкилтиобарбитуровые к-ты гидрируют в нейтр. среде в присутствии $Pd/SrCO_3$, скелетного Ni или скелетного Ni-катализатора W5. Восстановление производных тетрагидропиримидиндиона-4,6 осуществляют Zn в CH_3COOH, а также **III** или **IV** в присутствии **V** или без него. Кроме того, **I** могут быть получены нитрованием 5-фенил-5-алкилгексагидропиримидиндиона-4,6 с последующим введением галоида. Патентуемые соединения обладают противоспазматич. действием. 60 ч. **II** (R = *n*-Cl C_6H_4; R′ = C_2H_5 и R″ = H) (**VI**) нагревают 2 часа с 250 ч. **IV** и получают **I** (R , R′ и R″ те же, что в **VI**) (**VII**), т. пл. 303° (из 80%-ного сп.). Аналогично синтезированы следующие **I** (последовательно указаны R, R′ и R″, в скобках приведены т-ры плавления): *n*-Cl C_6H_4, C_2H_5, H (271°); *м*-ClC_6H_4, C_2H_5, H (281°) (**VIII**); *n*-BrC_6H_4, C_2H_5, H (309°); *м*-BrC_6H_4 C_2H_5, H (273°); *n*-ClC_6H_4, CH_3, H (310°); *n*-ClC_6H_4, CH_2=CH-CH_2, H (300°); *n*-ClC_6H_4, C_2H_5, CH_3(159°); 3,4-$Cl_2C_6H_3$, C_2H_5, H (281°); 3,5-$Cl_2C_6H_3$, C_2H_5, H (272°). 4 ч. **VI** нагревают с 10 ч. **V** и 1 ч. 98%-ной **III**, 2 часа прибавляют еще 4 ч. **III** и через 30 мин. выделяют **VII**. Из 2 ч. 2-метоксипроизводного **VI** (**IX**) и 50 ч. **IV** синтезируют **VI**. Это же соединение получают восстановлением 1 ч. **IX** в 125 ч. CH_3OH, 5 ч. Zn-пыли и 20 ч. 2 н. HCl (10 мин., 50°). Охлажд. до 0° р-р 10 ч. 5-фенил-5-этилгексагидропиримидиндиона-4,6 в 74 ч. 98%-ной H_2SO_4 нитруют 1 час 3,3 ч. HNO_3 (*d* = 1,5) и 18,4 ч. H_2SO_4 и выделяют 5-*м*-нитропроизводное, т. пл. 248—249° (из 80%-ного сп.). 10 ч. нитросоединения в 200 ч. лед. CH_3COOH восстанавливают с 0,1 ч. Pt (из PtO_2) до соответствующего амина, т. пл. 299—30° (разл., из водн. сп.), 23 ч. которого диазотируют в разб. HCl р-ром 7 ч. $NaNO_2$ в 10 ч. воды, обрабатывают 100 ч. Cu_2Cl_2 в 400 ч. HCl и получают **VIII**. (Кол-ва реагентов даны в весовых частях). М. К.

79411 П. Способ получения соединений пиперидина. Гольдберг, Ямпольский (Procédé pour la préparation de composés de pipéridinium. Goldberg Moses W., Jampolski Lester M.) [F. Hofmann-La Roche & Cie]. Франц. пат. 1072511, 14.09.54 [Chimie et industrie, 1955, **73**, № 5, 958 (франц.)]

Соединение общей ф-лы (**I**) вводят в р-цию с галоидпроизводным общей ф-лы: R′X; в указанных ф-лах X — галоид, *n* — 2—8, один из R и R′ — низший алкил, — а другой — алкарил, фенильное ядро которого содержит отрицательный заместитель, а алкильная цепь не более 3 атомов С.

RN⟨ ⟩—$(CH_2)_n$—⟨ ⟩NR I

Ю. В.

79412 П. Способ получения 4-(N-фенил-N-бензил)-амино-1-алкилпиперидинов или их производных, содержащих заместитель в ароматическом остатке. Каллишнигг (Verfahren zur Herstellung von 4-(N-Phenyl-N-benzyl)-amino-1-alkylpiperidinen bzw. ihren in den aromatischen Resten substituierten Derivaten. Kallischnigg Rolf) [Knoll A.-G., Chemische Fabriken]. Пат. ФРГ 903213, 10.01.55

1-Алкилпиперидон-4 обрабатывают анилином или его алкильными или алкоксильными производными, образовавшиеся шиффовы основания восстанавливают до вторичных аминов и последние обрабатывают хлористым бензилом или его алкильными или алкоксильными производными; получают третичный амин. 80 *г* 1-метилпиперидона 4, 70 *г* $C_6H_5NH_2$, 250 *мл* $C_6H_5CH_3$ и несколько капель лед. CH_3COOH кипятят с применением водоотделителя до образования теоретич. кол-ва воды (12,7 мл). $C_6H_5CH_3$ отгоняют, остаток фракционируют в вакууме, при 156°/133 *мм* отбирают 118 *г* анила 1-метилпиперидона-4 (бледножелтое масло). 100 *г* анила кипятят 8 час. с 30 *г* активированных Al-стружек в 300 *мл* CH_3OH и 60 *мл* воды. Осадок отделяют, р-ритель отгоняют, остаток фракционируют в вакууме. При 163—165°/15 *мм* отбирают 95 *г* 4-N-фениламино-1-метилпиперидона (**I**) в виде бесцветного масла, которое быстро кристаллизуется; т. пл. 87° (из дибутилового эф.), дихлоргидрат, т. пл. 146;° 95 *г* **I** нагревают в 300 *мл* C_6H_6 с 22 *г* порошкообразного $NaNH_2$, пропуская ток N_2 до прекращения выделения NH_3. К кипящей реакционной массе прибавляют по каплям 64 *г* $C_6H_5CH_2Cl$, затем кипятят ~1 часа. Охлажд. р-р взбалтывают с водой, органич. слой сушат K_2CO_3, р-ритель отгоняют, 4-(N-фенил-N-бензил)-амино-1-метилпиперидин быстро кристаллизуется, выход 128 *г*, т. пл. 115° (из дибутилового эф.), дихлоргидрат, т. пл. 189°. Из 1-метилпиперидона-4 и *n*-анизидина получают 4-(4′-метоксифенил)-амино-1-метилпиперидин, т. кип. 172—173°/8 *мм*, т. пл. 46,5° (из петр. эф.), дихлоргидрат, т. пл. 248°, основание превращают в 4-(N-4′-метоксифенил-N-бензил)-амино-1-метилпиперидин, т. пл. 83° (из петр. эф.), дихлоргидрат, т. пл. 194°. Указанные в-ва обладают сильным противоаллергич. действием и хорошей совместимостью в лекарственных формах. В. К.

79413 П. Способ получения нового анальгетика — производного 1-фенилпиразола. Крафт (Verfahren zur Herstelung eines neuen analgetisch wirksamen 1-Phenylpyrazolderivates. Kraft Helmut) [Knoll A.-G. Chemische Fabriken]. Пат. ФРГ 928286, 31.05.55

Указанные соединения, характеризующиеся незначительной токсичностью, и их неорганич. и органич. соли получают р-цией фенилкетонов ф-лы C_6H_5COR, где R — CH=CHOH, C≡CH, или CH=C(OH)COOR′, (R′ — низший алифатич. остаток) с 4-сульфофенилгидразином (**I**), причем эфир пиразолкарбоновой к-ты, полученный с применением C_6H_5COCH=C(OH)COOR′, омыляют и декарбоксилируют. Образующийся 1-(4′-сульфофенил)-3-фенилпиразол (**II**) переводят в соли с помощью нетоксичных неорганич. или органич. оснований; **II** получают взаимодействием натрийбензоилацетальдегида с **I**, фенилэтинилкетона с **I** или этилового эфира бензилпировиноградной к-ты с **I**. Действием на водн. р-р **II** ацетата Na и выливанием в спирт получают Na-соль **II**. Получена легко растворимая соль **II** с диметиламинофенилдиметилпиразолоном, применяемая для инъекций. Ю. В.

79414 П. Способ получения производных 6-окси-2-аминобензтиазола. Шрадер (Verfahren zur Herstellung von Derivaten des 6-Oxy-2-aminobenzthiazols. Schrader Gerhard) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]Пат. ФРГ 927507, 9.05.55

Указанные в-ва получают р-цией 6-окси-2-аминобензтиазола (**I**) с галоидангидридами карбоновых к-т или эфирами хлормуравьиной к-ты в присутствии агентов, связывающих к-ты. 16,5 *г* **I** растворяют в 100 *мл* 1 н. NaOH при 20°, к р-ру, охлажд. до 10—15°, при перемешивании прибавляют по каплям 14,5 *г* C_6H_5COCl. Выпадает 6-бензоилокси-2-бензтиазол (**II**), который отсасывают, промывают водой и для очистки кипятят со спиртом. Нерастворившийся бесцветный **II** имеет т. пл. 176°, после перекристаллизации из ацетона т. пл. 178; выход теоретич. Из 16,5 *г* **I** и 14 *г* $ClCOOC_2H_5$ получают 12 *г* 6-(карбэтокси)-окси-2-аминобензтиазола, т. пл. 244°; из 16,5 *г* **I** и **II** *г* хлорангидрида диметилкарбаминовой к-ты получают 12 *г* 6-(диметилкарбаминил)-окси-2-аминобензтиазола, т. пл. 244°; из 16,5 *г* **I** и 12 *г* метансульфохлорида получают 15 *г* 6-метилсульфонилокси-2-аминобензтиазола, т. пл. 192° (из CH_3CN); из 16,5 *г* **I** в ацетоне (в присутствии K_2CO_3) и 19 *г* хлорангидрида 0,0-диэтилтиофосфорной к-ты получают 21 *г* 0,0-диэтилтиофосфорнокислого эфира **I**, который применяется как средство для защиты растений. Продукты могут найти применение как лекарственные в-ва, так как некоторые из них обладают сильным туберкулостатич. действием. В. К.

79415 П. Способ получения оптически активных 3-окси-N-метилморфинанов (Fremgangsmåde til fremstilling af optisk aktive 3-oksy-N-metyl-morfinaner) [F. Hoffmann-La Roche & Co. A.-G.]. Дат. пат. 79447, 27.06.55

Рацемический 1-(*п*-метоксибензил)-2-метил-1,2,3,4, 5, 6,-7, 8-октагидроизохинолин после взаимодействия с оптически активной к-той (преимущественно с α-(+)-винной к-той) разделяют обычным способом на оптические антиподы, которые далее, каждый в отдельности, при обработке к-той, в частности фосфорной, циклизуют в соответствующие оптически активные 3-окси-N-метилморфинаны и выделяют последние в виде тартратов. М. Н.

79416 П. Способ получения 14-оксидигидроморфинона. Луэнстейн, Уэйсс (Verfahren zur Herstellung von 14-Oxydihydromorphinon. Lewenstein Mozes Juda, Weiss Ulrich). Пат. ФРГ 926132, 7.04.55

Способ получения 14-оксидигидроморфинона (**I**), обладающего сильным болеутоляющим действием, состоит в деметилировании 14-оксидигидрокодеинона (**II**) (напр., конц. HBr, водн. р-ром HBr, содержащим H_3PO_2, хлоргидратом пиридина, HBr в CH_3COOH, KOH в диэтиленгликоле, $AlCl_3$, H_3PO_4, $AlBr_3$, $ZnCl_2$ в пиридине и BF_3) с последующей экстракцией непрореагировавшего **II** и побочных продуктов несмешивающимися с реакционной массой р-рителями и выделении **I** из щел. р-ра. 9 *г* **II** кипятят с 90 *мл* конц. HBr, разбавляют водой, охлаждают до 5°, подщелачивают разб. NaOH и экстрагируют $CHCl_3$. Водн. слой, подкисленный HCl, обрабатывают водн. NH_3 и экстрагируют эфиром; выход **I** 2,3 *г*, т. пл. 245—247° (из сп.); **I** образует кристаллич. соли с HCl, HBr, HJ, H_2SO_4, HPO_3, H_3PO_4, HNO_2, HNO_3, CH_3COOH, C_2H_5COOH, C_6H_5COOH, винной, салициловой, терефталевой, фталевой, лимонной к-тами и камфорсульфокислотой. Строение **I**, имеющего брутто-формулу $C_{17}H_{19}NO_4$, подтверждено превращением **I** в **II** при обработке CH_2N_2. М. К.

79417 П. Способ извлечения из осеннего безвременника нового кристаллического глюкозида, названного „колхикозидом". Белле (Verfahren zur Gewinnung eines neuen kristallisierten Glukosids der Herbstzeitlose, „Colchicosid" genannt. Bellet Paul) [Soc. Uclaf]. Пат. ФРГ 926489, 18.04.55

Осенний безвременник *Colchicum automnale* (**I**) экстрагируют (также с добавкой минер. солей или инертных в-в) р-рителем, извлекающим все действующие составные части **I**, кроме колхикозида (**II**), в частности низкомолекулярными галоидоалкилами, напр. хлф., $C_2H_2Cl_4$, $C_2H_3Cl_3$, после чего остаток обрабатывают р-рителем для **I**,— водой, низкомолекулярными спиртами или их водн. р-рами, смесями низкомолекулярного спирта и низкомолекулярного галоидалкила, напр. сп. + хлф., C_5H_5N и подобными основаниями. Можно также получать сначала жидкий или сухой экстракт, содержащий все действующие составные части, в том числе и **II**, а потом обрабатывать экстракт р-рителем, растворяющим все действующие компоненты, кроме **II**. Так, 10 *кг* **I**, измельченного в порошок, экстрагируют сначала р-рителем для жиров (углеводородом или эф.), потом хлф., растворяющим колхицин и сопутствующие ему примеси, и наконец смесью сп. + хлф. (1 : 3). Хлороформные р-ры экстрагируют трижды водой (по 0,3 *л*) и из водн. фазы путем отгонки воды получают сырой **II**, который несколько раз перекристаллизовывают из спирта; выход 23,5 *г*, брутто-формула $C_{27}H_{33}O_{11}N$, т. размягч. 190°, т. пл. 216—218°, $[\alpha]^{15}D$ — 360 ± 3° (*с* 1; вода). В другом примере 20 *кг* измельченного и обезжиренного **I** экстрагируют сп. + хлф. (1 : 3) или смесью спирта и $C_2H_2Cl_4$ или $C_2H_3Cl_3$, отгоняют р-ритель, остаток растворяют в 2 *л* воды, р-р 4 раза по 1 *л* экстрагируют хлф., экстракт обрабатывают активированным углем и выпаривают досуха. Остаток после перекристаллизации из спирта дает чистый **II**. В опытах с мышами он оказался, по меньшей мере, в 10 раз менее ядовит, чем колхицин, и может находить то же биологич. и промышленное применение, что и колхицин. Я. К.

79418 П. Выделение каротина из растительных масел, содержащих каротин или прокаротины. Болдинг (Werkwijze ter afscheiding van caroteen uit caroteen bevattende oliën en/of haar derivaten en/of mengsels daarvan. Boldingh Jan). Голл. пат. 74349, 15.04.54 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 22, 14132 (англ.)]

Способ выделения каротина из пальмового или морковного масла путем адсорбции каротина при помощи свободного от кислорода, активированного адсорбента. Адсорбент предварительно обрабатывается восстановительными агентами (гидрохинон, растворенный в бензоле, или CO, CO_2, азотом или водородом при 400—500°). Масла применяются как таковые, так и в виде жирных к-т, или растворенными в ацетоне или петр. эфире. Каротин получается с высоким выходом. Напр., норит PC_3 обрабатывается 30 мин. H_2 при 400°, помещается в адсорбционную колонну и промывается петр. эфиром. Через колонну пропускают смесь, состоящую из 2 вес. ч. красного пальмового масла и 1,5 ч. петр. эфира, промывают 5 ч. петр. эфира. Экстрагирование каротина из колонны 20 ч. бензола дает 72%, 12 ч. толуола — 79%, 8 ч. ксилола—86% каротина от находящегося в исходном масле. Оставшееся масло практически бесцветно. Если адсорбент не свободен от атмосферного O_2, каротин также адсорбируется, но бензольный экстракт содержит также измененный каротин. В. Е.

79419 П. Способ получения нуклеотидного соединения, одного из факторов комплекса витамина В. Раскин (Verfahren zur Herstellung einer Nucleotidverbindung eines Faktors des Vitamin-B-Komplexes. Ruskin Simon R.). Швейц. пат. 293568, 16.12.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 49, 11250 (нем.)]

Для получения производных адениловой к-ты, имеющих терапевтич. применение, 1 моль адениловой к-ты конденсируют с 2 молями амида никотиновой к-ты, водн. р-р продукта р-ции выпаривают в вакууме и получают динико-тиламидаденилат, т. пл. 103°. Ю. В.

79420 П. Способ очистки и разделения витаминов группы B_{12} с помощью хроматографии. Бернхауэр, Фридрих (Verfahren zur Reinigung und Trennung der Vitamine der B_{12}-Gruppe durch Verteilungschromatographie. Bernhauer Konrad, Friedrich Wilhelm) [Aschaffenburger Zellstoffwerke A.-G.]. Пат. ФРГ 930651, 21.07.55

Для изготовления применяемых для указанных целей хроматографич. колонок последние наполняют целлюлозной кашкой, для чего бумажную или древесную целлюлозу в виде порошка или хлопьев замешивают с *н*-бутанолом, насыщенным водой, в однородную кашку и насыщают путем адсорбции ионами CN; в качестве проявителя применяют *н*-бутанол с содержанием воды ⩽10% и ионов CN в кол-ве 0,001 *моль/л*. Ю. В.

79421 П. Способ приготовления водных растворов стероидных гормонов. Эрхарт, Крос, Пёльниц Рушиг (Verfahren zur Herstellung waßriger Lösungen von Steroidhormonen. Ehrhart Gustav, Krohs Walter, Pölnitz Wolfgang Frhr. von, Ruschig Heinrich) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 930171, 11.07.55

Для получения водн. р-ров стероидных гормонов применяют в качестве в-в, повышающих растворимость, Na-соли оксибензойных к-т (**I**), содержащих одну или несколько OH-групп в бензольном ядре, причем одна группа OH может быть этерифицирована. Применение **I** не вызывает побочных действий и повышает фармакологич. активность гормонов. Можно добавлять другие, трудно растворимые в воде лекарственные в-ва, напр. 1-фенил-2,3-диметил-4-диметиламин-5-пиразолон (**II**) или Na-соль 3-диметиламино-4-метилфенилфосфиновой к-ты (**III**). Следующие в-ва растворяют в воде при 20° или при нагревании и доводят до 3 *мл*: 60 *мг* ацетата кортизона (**IV**) и 1,5 *г* салицилата Na (**V**); 15 *мг* **IV** и 900 *мг* **V**; 15 *мг* **IV**, 900 *мг* **V** и 300 *мг* **II**; 15 *мг* ацетата дезоксикортикостерона (**VI**) и 800 *мг* **V**; 15 *мг* **VI**, 800 *мг* **V** и 60 *мг* **III**; 30 *мг* прогестерона и 800 *мг* **V**; 30 *мг* прогестерона и 800 *мг* 2-окси-4-

этоксибензоата Na, 15 *мг* дезоксикортикостерона и 500 *мг* гентизиновокислого Na. Ю. В.

79422 П. Получение производных холановой кислоты (Production of cholanic acid derivatives) [Schering Corp.]. Англ. пат. 695520, 12.08.53 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 22, 13733 (англ.)]

Стероидные кетокислоты получают обработкой насыщ. или ненасыщ. 3,12-диоксихолановых к-т в присутствии гетероциклич. основания: пиридина, хинолина, или третичного ароматич. амина, напр. $C_6H_5N(CH_3)_2$, достаточным кол-вом ацилирующего агента (уксусного или янтарного ангидрида). Полученный реакционный р-р 3-эфира обрабатывают окислителем, предпочтительно CrO_3 в CH_3COOH для окисления 12—OH-группы в CO-группу. Смесь из 19,6 *г* деоксихолевой к-ты, 5,25 *г* янтарного ангидрида и 15 *мл* безводн. пиридина кипятят 30 мин., охлаждают, разбавляют р-ром 9,5 *мл* H_2SO_4 в 200 *мл* CH_3COOH, вновь охлаждают до 13—15°, прибавляют 3,83 *г* CrO_3 в 5 *мл* воды, смесь оставляют стоять 1 час, поднимают т-ру до 15—20° за 30 мин.; затем смесь выливают в 2,5 *л* воды и белый продукт собирают, промывают и сушат. Получают 23,8 *г* (97%) 12— кето-соединения, т. пл. 230—235°. Приведены другие примеры, включающие использование а) холевой к-ты в качестве 3,12-диоксихолановой к-ты, б) примерно эквимолекулярные кол-ва холановой к-ты и янтарного ангидрида, в) $(CH_3CO)_2O$ вместо янтарного ангидрида и г) конц. HCl вместо H_2SO_4. Л. М.

79423 П. Способ получения стероидов, содержащих семициклическую двойную связь (Manufacture of steroids having a semicyclic double bond) [Ciba Ltd.]. Англ. пат. 711210, 30.06.54 [J. Appl. Chem., 1954, **4**, № 12, ii775—ii776 (англ.)]

При получении указанных стероидов из вторичных прегнанолов-20, содержащих H у атома $C_{(17)}$ и алкилиденовую группу у атома $C_{(21)}$ происходит непосредственная или косвенная потеря воды с образованием двойной связи. Постепенной перегонкой р-ра 20-кето-3α, 12-диацетокси-21-бензилиденпрегнана и Al-изопропилата в изопропиловом спирте получают ацетон и 3α, 12α, 20-триокси-21-бензилиденпрегнан, т. пл. 148—150° [триацетат, т. пл. 185—187°, $[\alpha]^{23}D$ +47° (в диоксане)], превращающийся при кипячении в лед. CH_3COOH, HCOOH или C_2H_5COOH в 12α-окси-3α-ацетокси-21-бензилиденпрегнен-17, т. пл. 220—223°, $[\alpha]^{21}D$ +78° (в $CHCl_3$). Обработкой последнего *n*-толуолсульфохлоридом и пиридином при ~30° в течение 7 дней получают 3α-ацетокси-12α-(*n*-толуолсульфонилокси)-21-бензилиденпрегнен-17, двойная т. пл. 101—104° и 125—126° (разл.), $[\alpha]^{25}D$ +140° (в $CHCl_3$). Кипячением 12α-окси-3α-ацетокси-21-бензилиденпрегнена-17 в смеси пиридина с $(CH_3CO)_2O$ получают 3α, 12α-диацетокси-21-бензилиденпрегнен-17, т. пл. 162° (в предварительно нагретом блоке) и 164—167° (после отвержения). $[\alpha]^{21}D$ +100° (в $CHCl_3$). Получены следующие производные 21-бензилиденпрегнадиена-3,17 [указаны замещающая группа, т. пл. в °C и $[\alpha]D$ в $CHCl_3$]: 3β-ацетокси-, 185—187°, $[\alpha]^{25}D$ —93°; 3β-окси, 184—185, $[\alpha]^{24}D$ —99°; 3-кето, 179—181° и 194—198°, $[\alpha]^{24}D$ +37°; а также 3β, 20-диокси-21-бензилиденпрегнен-5, т. пл. 169—172°, $[\alpha]^{24}D$ 62° (в $CHCl_3$). В. У.

79424 П. Способ получения кислот триснорланостенового и триснорланостанового ряда и их производных. Егер, Ружичка (Verfahren zur Herstellung von Säuren der Trisnorlanosten- und Trisnorlanostanreihe und ihren Derivaten. Jeger Oskar, Ruzicka Leopold) [Ciba A.-G.]. Пат. ФРГ 927093, 28.04.55

Изохолестерин или его производные, в частности его сложные или простые эфиры, ступенчато обрабатывают окислителями (напр., CrO_3) непосредственно или после временной защиты реакционноспособной двойной связи в боковой цепи (напр., присоединением галоидов или галоидоводорода) с последующим гидрированием двойной связи ядра в продуктах окисления на любой ступени с помощью H_2 в момент выделения (напр., Zn в CH_3COOH). Так, к р-ру 50 *г* изохолестеринацетата в 50 *мл* хлф. добавляют при энергичном перемешивании 1000 *мл* лед. CH_3COOH и в течение 1 часа без охлаждения р-р 100 *г* CrO_3 в 600 *мл* 90%-ной CH_3COOH. Т-ра смеси быстро поднимается до ~45° и остается длительное время на этом уровне. После ~14 час. стояния при ~20° избыток окислителя разлагают метанолом, отгоняют часть р-рителя в вакууме при ~60°, остаток разбавляют водой, желтый осадок растворяют в эфире, промывают р-р водой и слабым р-ром $NaHCO_3$, добавляют осторожно 2 н. NaOH и отделяют выпавшие Na-соли, которые после обычной обработки дают не менее 21 *г* аморфной оранжевой смеси, из которой перекристаллизацией из эфира и смеси $CH_2Cl_2 + C_6H_{14}$ получают чистую триснорацетоксиланостендионовую к-ту [т. пл. 192—194°, метиловый эфир (посредством диазометана), т. пл. 140—142° (тонкие иглы) и 154—155° (грубые иглы)], при омылении переходящую в оксикислоту, оранжево-желтые иглы с т. пл. 198—199°, метиловый эфир (посредством диазометана), т. пл. 177—178°. Для получения триснорацетоксиланостандионовой к-ты оранжевую аморфную смесь к-т обрабатывают диазометаном, метиловые эфиры растворяют в бзл. + петр. эф. (1 : 1), фильтруют через колонку из 200 *г* Al_2O_3, обрабатывают 500 *мл* бзл. + + петр. эф. (1 : 1) и 350 *мл* бзл., выпавшие желтые кристаллы (~14 *г* или 26% от исходного изохолестерилацетата), т. пл. 125—145°, растворяют в 550 *мл* кипящей лед. CH_3COOH, обрабатывают 14 *г* Zn-пыли, кипятят 1 час и после отделения Zn упаривают немного в вакууме и обрабатывают р-р известным образом. После одной перекристаллизации из $CH_2Cl_2 + CH_3OH$ получают продукт с т. пл. 201—204°, который после нескольких перекристаллизаций из той же смеси дает метиловый эфир триснорацетоксиланостандионовой к-ты, $C_{30}H_{46}O_6$, с постоянной т. пл. 203—205°; $[\alpha]D$ + 59 (с 1,02; хлф.). Нагревание 1,4 *г* этого эфира в течение 2 час. с 60 *мл* спирт. KOH дает триснорланостандионоловую к-ту $C_{27}H_{42}O_5$, т. пл. 227—229° (из ацетона), метиловый эфир (посредством диазометана) ,$C_{28}H_{45}O_5$, т. пл. 190—191,5° (из $CH_2Cl_2 + CH_3OH$) Описано также получение дибромизохолестеринацетата, т. пл. 120—123°, дибромланостендионолацетата, т. пл. 187—188° (разл.), $[\alpha]$ D + 100° (*c* 1,31; хлф.) и ацетоксиланостендиона, т. пл. 203—204° (из $CH_2Cl_2 + CH_3OH$), $[\alpha]D$ + 58° (*c* 1; хлф.), $\lambda_{макс}$ 285 *мμ* (lg ε = 1,9). Я. К.

79425 П. Получение продуктов окисления стероидов, содержащих семициклическую двойную связь. (Manufacture of oxidation products of steroids having a semicyclic double bond) [Ciba Ltd.]. Англ. пат. 711258, 30.06.54 [J. Appl. Chem., **1954**, **4**, № 12, ii776 (англ.)]

17-кетоны ряда андростана или этиохолена и прегнен-17-аля-21 получают окислением 21-алкилиденпрегненов-17. Путем одновременного прибавления в отсутствие O_2 и влаги 3α-ацетокси-12α-(*n*-толуолсульфонилокси)-21-бензилиденпрегнена и H_2O_2 в безводн. эфире к размешиваемой смеси Na_2SO_4 и OsO_4 в сухом эфире и обработкой смеси через 24 часа Na_2SO_4, а затем продукта смесью $(CH_3CO)_2O$ и C_5H_5N при 20° получают 3α-ацетокси-12α-(*n*-толуосульфонилокси)-прегнен-17-аль-21, т. пл. 150—151° (разл.), $[\alpha]^{22}D$ + 150° (в хлф.). Аналогичным способом получены 3α,12α-диацетоксиэтиохоланон-27, т. пл. 152—153°, $[\alpha]^{22}D$ + 180° (в ацетоне), и андростен-4-дион-3,17, т. пл. 169—171°, $[\alpha]^{24}D$ + 198° (в хлф.). В. Л.

79426 П. Способ получения насыщенных и ненасыщенных 17-окси-20-кетонов прегнанового ряда. Эрхарт, Рушиг, Шмидт-Томе, Хеде, Фрич (Verfahren zur Herstellung von gesättigten und ungesättigten 17-Oxy-20-ketonen der Pregnanreihe. Ehrhart Gustav, Ruschig Heinrich, Schmidt-

XUM

Thomé Josef, Haede Werner, Fritsch Werner) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 932796, 8.09.55

Указанные оксикетоны, могущие содержать в положении 21 ацилированную или свободную оксигруппу, получают р-цией соответствующих 16,17-оксидов-20-кетонов с иодистыми солями, достаточно растворимыми в применяемых р-рителях, и органич. к-тами, выделяющими HJ из этих солей; полученные йодгидрины гидрируют в присутствии тяжелых металлов 8-й группы периодич. системы в качестве катализатора. 1 *г* ацетата 16,17-оксидо-Δ^5-прегненол-3β-она-20 (**I**=оксисоединение), 15 *мл* лед. CH_3COOH и 5 *г* NaJ нагревают 90 мин. при 100°, выливают в 200 *мл* воды и извлекают эфиром, обесцвечивают J_2 в эфирном р-ре тиосульфатом, р-р промывают, сушат и перегонкой выделяют 1,17 *г* 3β-ацетата-16-иод-Δ^5-прегнендиол-3β, 17α-она-20 (**IIa**; **II** = оксисоединение), т. пл. 184°. 2 *г* **IIa** в 80 *мл* спирта кипятят 2 часа с 8 *г* скелетного Ni, по охлаждении разбавляют 100 *мл* CH_2Cl_2 и удаляют катализатор; испарением р-рителя выделяют 1,4 *г* 3β-ацетата-Δ^5-прегнендиол-3β,17α-она-20, т. пл. 232° (из сп. + ацетон); такие же результаты дает восстановление H_2 при нормальном давлении в присутствии $Pd/CaCO_3$ в спирте. Аналогично из **I** получено **II**, т. пл. 226—230°, и Δ^5-прегнендиол-3β,17α-он-20, т. пл. 268—271°; из ацетата 16,17-оксидо-Δ^4-прегненол-21-диона-3,20—21-ацетат 16-йод-Δ^4-прегнендиол-17α,21-диона-3,20, т. пл. 185—187° и 21-ацетат Δ^4-прегнендиол-17α,21-диона-3,20, т. пл. 237—238° (из ацетона); из 16,17-оксидопрогестерона—16-йод-17α-оксипрогестерон, т. пл.188° и 17-α-оксипрогестерон; из 16,17оксидо-Δ^5-прегнендиол-3β,21-она-20—16-йод-Δ^5-прегнентриол-3β,17α,21-он-20, т. пл. 180—190° (разл.), и Δ^5-прегнентриол-3β, 17α, 21-он-20, т. пл. 204—205° (из ацетона, неиспр.). Полученные в-ва применяют в качестве гормонов коры надпочечников или промежуточных продуктов для их синтеза. В. У.

79427 П. Способ получения 17-оксипрегнен-5-ол-3-она-20. Каспар, Шенк (Verfahren zur Herstellung von 17-Oxypregnen-(5)-ol-(3)-on-(20). Kaspar Emanuel, Schenck Martin) [Schering A.-G.]. Пат. ФРГ 931770, 16.08.55

Для получения указанного оксипрегненолона (**I**) из прегнадиен-5,16,ол-3-она-20 (**II**) 3-ацильное производное **II** превращают обычным образом в 16,17-эпоксипрегнен-5-ол-3-он-20 (**III**) или 3-ацил-**III** (**IV**). Действием HBr в CH_3COOH из **III** и **IV** получают соответственно 5,16-дибромпрегнандиол-3,17α-он-20 (**V**) или 3-ацил-**V** (**VI**): если двойную связь при C^5 предварительно защищают присоединением Br, при раскрытии эпоксидного цикла получают 5,6,16-трибромпрегнандиол-3,17α-он-20 (**VII**) или его 3-ацильное производное (**VIII**). Каталитич. дебромированием **V**, **VI**, **VII** и **VIII** (с последующим деацетилированием в случае **VI** и **VIII**) превращают в **I**. К р-ру 9 *г* **III** в 80 *мл* CH_2Cl_2 прибавляют 26 *мл* 32%-ного р-ра HBr (газ) в лед. CH_3COOH и размешивают короткое время при ~20°; получают 11,9 *г* **V**, т. пл. 119—120° (с разл.). Р-р 4,9 *г* **V** в 200 *мл* CH_3OH, после прибавления 2,1 *г* CH_3COOH, гидрируют в присутствии 4,9 *г* 2%-ного $Pd/CaCO_3$ до поглощения 1 эквивалента H_2; получают 2,95 *г* **I**, т. пл. 254—257° (из CH_3OH), $[\alpha]^{21}D - 33°$ ($c = 1$; диоксан: спирт=1 : 2). К р-ру 372 *мг* **III** в 4 *мл* CH_2Cl_2 прибавляют при ~20° и размешивании 160 *мг* Br в CH_2Cl_2, после обесцвечивания прибавляют 1 *мл* 32%-ного р-ра HBr (газ) в лед. CH_3COOH и через 0,5 часа отгоняют в вакууме р-ритель; получают **VIII**; выход 550 *мг*, т. пл. 155—156° (с разл.). Гидрированием **VIII**, как описано выше, получают 3-ацетил-**I** (**IX**), выход 75%, т. пл. 226—227,5° (из бзл.), $[\alpha]^{22}D - 38,8°$ ($c = 1$; диоксан); омылением **IX** получают **I**. При 5-часовом кипячении 170 *мг* **V** с 1,7 *г* скелетного Ni в 20 *мл* спирта также образуется **I**. А. Т.

79428 П. Циклопентанофенантреновые соединения. Кайзер, Сварз (Cyclopentanophenanthrene compounds. Kaiser E., Svarz J.) [Armour & Co]. Англ. пат. 706873, 7.04.54 [J. Appl. Chem., 1954, **4**, № 11, ii648 (англ.)]

Циклопентанофенантреновые соединения, содержащие заместитель — CHR′ — COOR у атома $C_{(3)}$ (R — H или алкил с 1—6 атомами C; R′ — H, COOH или COOR″; R″ — алкил с 1—6 атомами C) получают р-цией эфира органич. сульфокислоты и спирта циклопентанофенантренового ряда с эфиром карбоновой к-ты, содержащим группу CHM (M — метал), и в случае надобности получения свободной карбоновой к-ты гидролизом полученного эфира циклопентанофенантренового ряда. Холестерил-*п*-толуолсульфонат в теплом ксилоле постепенно прибавляют к р-ру Na в $CH_2(COOC_2H_5)_2$ и ксилоле при 90°, смесь нагревают 12 час. при 105—110° и отгонкой ксилола с водяным паром выделяют диэтиловый эфир холестерилмалоновой к-ты. Получены также следующие в-ва: холестерилмалоновая к-та (начинает разлагаться при > 202°, нерастворима в холодном бензине); диметиловый эфир холестерилмалоновой к-ты, т. пл. 87—88°; холестерилуксусная к-та, т. пл. 212—213°; диметиловый, диэтиловый и дибутиловый эфиры эргостерилмалоновой к-ты, дигексиловый эфир стигмастерилмалоновой к-ты. В. У.

79429 П. Способ получения $\Delta^{8(9)}$-7,11-диоксисоединений циклопентанополигидрофенантренового ряда. Чеймберлин, Чемерда (Verfahren zur Herstellung von $\Delta^{8(9)}$-7, 11-Dioxyverbindungen der Cyclopentanopolyhydrophenanthrenreihe. Chamberlin Earl Martin, Chemerda John Martin), [Merck & Co., Inc.]. Пат. ФРГ 932795, 8.09.55

Эпоксиды $\Delta^{7(8),9(11)}$-циклопентанополигидрофенантрена подвергают перегруппировке путем обработки кислым катализатором (лучше кислым твердым абсорбентом). В качестве катализатора можно применять глинозем или SiO_2. Р-р 13 *г* эпоксиацетата эргостерина-*D* (**I**) в 200 *мл* C_6H_6 хроматографируют на 390 *г* глинозема, промытого к-той, и вымывают последовательно смесями петр. эфира с C_6H_6 (1500 *мл* в соотношении 4 : 1, 2000 *мл* 3 : 2, 2500 *мл* 2 : 3 и 2000 *мл* 1 : 4), 4500 *мл* эфира, 1500 *мл* CH_3OH, 4500 *мл* этилацетата, 1500 *мл* ацетона и 1500 *мл* $CHCl_3$; из метанольной и последующих фракций выделяют 8 *г* 3-ацетокси-7,11-диокси-$\Delta^{8(9),22(23)}$-эргостадиена (**II**), т. пл. 245—247° (из ацетона), $[\alpha]^{23}D + 80°$; 3,7,11-триацетат, т. пл. 171—173°. **II** получают при хроматографировании **I** на SiO_2, а также при окислении 309 *г* ацетата эргостерина-*D* в 1876 *мл* C_6H_6 при 10—15° р-ром 107,6 *г* надбензойной к-ты в 1775 *мл* C_6H_6; смесь оставляют стоять 16 час. при 20°, бензольный р-р промывают дважды по 630 *мл* 5%-ного водн. KOH и 3 раза по 1000 *мл* воды, сушат $MgSO_4$ и хроматографируют, аналогично указанному выше. По описанному способу получены также следующие в-ва: из эпоксиметилового эфира 3-ацетокси-$\Delta^{7(8),9(11)}$-биснораллохоладиеновой к-ты получен метиловый эфир 3-ацетокси-7,11-диокси-$\Delta^{8(9)}$-биснораллохоленовой к-ты, т. пл. 225—251° (из ацетона), 237—248° (из этилацетата), 218—230° (из CH_3OH), $[\alpha]^{24}D + 92,4°$ (в $CHCl_3$); из эпоксиметилового эфира 3-ацетокси-$\Delta^{7(8),9(11)}$-холадиеновой к-ты — метиловый эфир 3-ацетокси-7,11-диокси-$\Delta^{8(9)}$-холеновой к-ты, т. пл. 193—197° (из ацетона); из эпоксиацетата $\Delta^{7(8),9(11)}$-дегидротигогенина — 3-ацетокси-7,11-диокси-$\Delta^{8,9}$-тигогенин, т. пл. 250—254° (из CH_3OH), $[\alpha]^{24}D + 21°$ (в $CHCl_3$); из эпокси-3-ацетата-$\Delta^{7(8),9(11)}$-аллопрегнадиенол-3-она-20 — 3-ацетат-$\Delta^{8(9)}$-аллопрегнентриол-3,7,11-она-20, т. пл. 188—200° (из CH_3OH), $[\alpha]^{24}D + 141°$ (c 0,336, в $CHCl_3$).

Получаемые в-ва пригодны в качестве промежуточных продуктов для синтеза фармацевтич. препаратов. В. У.

79430 П. Аминные соли пенициллина (Amine salts of penicillin) [Lab. Français de Chimiotherapie]. Англ. пат. 710149 9. 06. 54 [J. Appl. Chem., 1954, **4**, № 12, ii 774 (англ.)]

Указанные соли, обладающие длительным действием после инъекции, представляющие собой продукты взаимодействия пенициллина (I) с органич. основаниями ф-лы $NH_2 \cdot CHRR'$, где $R = C_6H_5$ или CH_3, $R' = C_6H_5$ или насыщ. алифатич. цепь, содержащая CH_3-группу и в общей сложности 6 атомов С, получают или двойным разложением соли I с солью основания в водн. среде, или при непосредственном взаимодействии свободной пенициллиновой к-ты и свободного основания в органич. р-рителе. При обработке кристалл. I (К-соль) при помощи $CH(C_6H_5)_2 \cdot NH_2HCl$ в водн. $CO(CH_3)_2$ получают бензилпенициллинат аминодифенилметана, $C_{16}H_{18}O_4N_2S \cdot C_{13}H_{13}N$, т. пл. 159°, $[\alpha]^{18}_{5769}$ + 206° (*c*—1; в сп.) стойкий при 100° в течение 48 час. Т-ра плавления бензилпенициллината 2-амино-6-метилгептана 117°, $[\alpha]^{18}_{5769}$ + 223° (в сп.). Л. М.

79431 П. Пенициллиновая соль 2-аминотетрагидропиридина. Янг (Penicillin salt of 2-aminotetrahydropyridine. Young Vernon V.) [Commericial Solvents Corp.]. Пат. США 2713578, 19.07.55

Патентуется указанная соль пенициллина. М. К.

79432. П. Способ получения труднорастворимых соединений пенициллина. Эрхарт, Рушиг, Штейн, Аумюллер (Verfahren zur Herstellung von schwerlöslichen Penicillinverbindungen. Ehrhart Gustav, Ruschig Heinrich, Stein Leonhard, Aumüller Walter) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 908249, 5.04.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 48, 11009 (нем.)]

Для получения труднорастворимых соединений пенициллина действуют на пенициллин или его соли эфирами аминоалкоголей и замещ. в 2-положении 4-аминобензойных к-т, в частности, 2-хлор-, 2-метил- или 2,4-диаминобензойной к-ты или же солями этих эфиров. Описаны пенициллиновые соли: диэтиламиноэтилового эфира 2,4-диаминобензойной к-ты, т. пл. 131° (разл.) диэтиламиноэтилового эфира 2-хлор-4-аминобензойной к-ты, т. пл. 119° (разл.) диэтиламиноэтилового эфира 2-метил-4-аминобензойной к-ты, т. пл. 130° (разл.). Соединения применяются в качестве терапевтич. депо-препаратов. О. М.

79433 П. Способ получения эфиров аминопропандиолов (Fremgangsmåde til fremstilling af estre af aminopropandiolforbindelser) [Parke, Davis & Co.]. Дат. пат. 79403, 20.06.55

Указанные соединения общей ф-лы *n*-$NO_2C_6H_4$-$CH(OH)CH(NHCOCHCl_2)CH_2OOCR$, где R — алифатич. углеводородный радикал, содержащий от 7 до 19 атомов С, получают р-цией *n*-нитрофенил-2-дихлор: ацетиламино-1,3-диола с хлорангидридом карбоновой к-ты ф-лы (RCO) X, или ее ангидридом (X—галоид; R имеет указанное выше значение). Процесс можно проводить в присутствии основного катализатора. Из D-(—)-*трео*-1-*n*-нитрофенил-2-дихлорацетиламино-1,3-диола стеарилхлорида и палимитилхлорида получают соответственно D-(+)-*трео*-1-*n*-нитрофенил-2-дихлорацетиламино-3-стеароилоксипропанол-1, т. пл. 91—92° $[\alpha]^{26}D$ + 5,75° (в этилацетате), и D-(+)-*трео*-1-*n*-нитрофенил-2-дихлорацетиламино-3-пальмитоилоксипропанол-1, т. пл. 90°, $[\alpha]^{26}D$ + 5,1° (в этилацетате). М. Н.

79434 П. Хлортетрациклин (Chlortetracycline) [American Cyanamid Co.]. Австрал. пат. 164120, 28.07.55

Хлортетрациклин получают в условиях аэробной ферментации *Streptomyces aureofaciens* в питательной среде, содержащей в прокипяченном водн. р-ре 30—80 *г* крахмала, 10—40 *г* органич. N-содержащего в-ва в 1 *л* и смесь нетоксичных соединений, образующих в р-ре ионы NH_4, Ca, Co, Fe^{2+}, Mg, Mn, K, Zn, CO_3, Cl, PO_4 и SO_4; перед началом ферментации прибавляют 5—30 *г* глицеридного масла. Ю. В.

79435 П. Получение эритромицина. Хуксема, Руленд (Herstellung von Erythromycin. Hoeksema Herman, Rhuland Lionel Edward) [The Upjohn Co.]. Пат. ФРГ 936411, 936412, 15.12.55

Для повышения выходов получаемого биологич. путем эритромицина (I) предлагается добавлять к питательной среде 0,05—1% растворимого в воде амида пропионовой к-ты (пат. ФРГ 936411) 0,05—1% 1-алканолов с нормальной цепью, содержащих ⩽4 атомов С напр., метанола, спирта, *н*-пропанола или *н*-бутанола, или пропанала (пат. ФРГ 936412). Суспензию культуры *Streptomyces erythreus* NRRL 2338 прибавляют к 100 *мл* питательной среды, содержащей на 1 *л* воды 10 *г* декстрозы, 10 *г* мясного экстракта, 5 *г* NaCl и 5 *г* бактопептона и выдерживают при взбалтывании 3 дня при 28,5°. после чего по 5 *мл* полученной культуры переносят в колбы, содержащие по 100 *мл* питательной среды (25 *г* декстрозы, 25 *г* частично обезжиренной соевой муки, 5 *г* пивных дрожжей, 5 *г* NaCl, 2 *г* $CaCO_3$ на 1000 *мл* воды), и выдерживают 7 дней при 28,5°, отбирая пробы на 5-й, 6-й и 7-й день для определения содержания I. Начальная pH среды 6,5—6,6 поднимается к концу выращивания до 9,5. Параллельно ставят опыты с добавлением к питательной среде 0,4% пропионамида (II) (или другого, растворимого в воде амида пропионовой к-ты — моно- и ди-N-замещ. низшими алкилами) или 0,4—0,6% указанных выше спиртов (III). Сопоставление результатов опытов показывает, что выход I (в γ/*мл*) при добавлении II повышается на 7-й день с 184 до 390 или с 145 до 285, а при добавлении одного из III — с 182 до 248—392 или с 340 до 390—938 (наибольшее повышение выхода I дает прибавление *н*-пропанола). Ю. В.

79436 П. Соли фумагиллина с аминами. Шок (Amine salts of fumagillin. Schock Richard U.) [Abbott Labs.]. Пат. США 2718488, 20.09.55

Патентуются соли фумагиллина (I) с алифатич. и циклоалифатич. аминами и способ их получения. I (~$C_{27}H_{36}O_7$), обладающий антибиотич. активностью в отношении *Endamoeba histolytica* и *Nosema apis*, имеет мол.в. 475—488, pK ~6,5, т. пл. 190°—191°, $[\alpha]^{25}D$ — 26,6° (0,25%-ный р-р в CH_3OH) и содержит карбокси- и алкоксигруппу. Возможность применения I для инъекций ограничивается неустойчивостью водн. р-ров I, в то время как его соли устойчивы и в водн. р-рах и обладают высокой активностью против *Nosema apis*. Твердые водорастворимые соли I получают р-цией I с эквимолекулярным кол-вом децил-, додецил-, дициклогексил- или диамиламина. Напр., к 1 *г* I в 50 *мл* кипящего ацетона медленно прибавляют 0,7 дециламина, осадок отфильтровывают и промывают ацетоном; выход дециламиновой соли I 1,24 *г*, т. пл. 163—165° (из 50%-ного водн. CH_3OH). Аналогично получены соли I и следующих аминов (в скобках указаны выход в *г* и т. пл.): дициклогексиламина (1,39; 147—148°), диамиламина (т. пл. 143—144°: выход ниже вследствие растворимости в ацетоне); додециламина (0,91; 147—149°). М. К.

79437 П. Получение антибиотика актинохризина. Брокман, Боне, (Herstellung des antibiotischen Wirkstoffes Actinochrysin. Brockmann Hans, Bohne Arnold) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 912010, 24.05.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 48, 11009 (нем.)]

Для получения антибиотика актинохризина применяют штамм грибов из группы актиномицетов, который способен вырабатывать краску, окрашивающую культуральную жидкость в желтый цвет, и которую можно

XUM

изолировать в виде кирпично-красного продукта с т. пл. 254°; особенно пригоден штамм *Streptomyces* (*Actinomyces chrysomallus*). Ферментация производится глубинным способом. Актинохризин извлекается из культурных сред при помощи экстракционных и адсорбционных методов, обогащается и выделяется в чистом виде. Описана морфология, условия выращивания и культура микроорганизма. О. М.

79438 П. Способ получения релаксина (Fremgangsmåde til udvinding af relaksin) [Warner-Hudnut, Inc.]. Дат. пат. 79418, 20.06.55

Яичники поросой свиньи экстрагируют разб. к-той; к экстрагированной смеси добавляют соль и нерастворенную часть отфильтровывают; к экстракту прибавляют трихлоруксусную к-ту и выделившийся осадок отделяют; из него экстрагируют релаксин (I) обработкой водн. ацетоном; I очищают осаждением из экстракта при увеличении конц-ии ацетона. Из остатка после экстрагирования можно получить еще некоторое кол-во I путем экстрагирования подкисленным водн. ацетоном. М. Н.

79439. П. Способ приготовления веществ, тормозящих свертывание крови. Братфиш (Verfahren zur Herstellung von Hemmstoffen des Blutgerinnungssys-tems. Bratfisch Gerhard) [Schering A.-G.]. Пат. ФРГ 926085, 7.04,55

Получение гепарина (I) и гиалуронсерной к-ты (II), блокирующих образование свертывающего кровь фермента— тромбина, ограничено сырьевыми источниками (легкие, печень, пуповина). Предложено повышать активность I и II обработкой последних ферментами типа гиалуронидазы (III), причем в процессе обработки отбирают пробы и прекращают действие III в момент оптимального тормозящего действия препарата путем кратковременного нагревания до 90°. К р-ру I в 0,1 н. ацетатном буферном р-ре с pH 6,5 прибавляют большой избыток препарата III и, контролируя момент максим. действия на тромбин, выдерживают при 30°~6 час., после чего разрушают активность фермента нагреванием до 90° и выделяют I обычными способами. Аналогично обрабатывают посредством III р-р II в 0,1 н. ацетатном буфере с pH 4,5 с добавлением 3% NaCl в течение ~20 час. Оба препарата снижают активность тромбина значительно больше, чем исходные I и II. Ю. В.

79440 П. Парентерально вводимые водные растворы сульфамидных препаратов и способ их получения. Бениш, Кларер (Parenterally administrable aqueous solutions of sulfacompounds and process of preparation thereof. Behnisch Robert, Klarer Josef) [Schenley Industries, Inc.]. Пат. США 2696454, 7. 12.54

Практически нейтр., водн. р-р для указанных целей содержит в растворенном состоянии сульфамидное соединение ф-лы n-$H_2NC_6H_4SO_2NH(NHCH_2C_6H_4SO_2NH_2$-$n)$-$CS$-$NH_2$ (I). Содержание I в р-ре существенно превышает кол-во, могущее быть растворенным в объеме воды, соответствующем объему р-ра. Указанный р-р на 1 моль I содержит 0,5 моля продукта конденсации сульфапиримидина с 1 молем продукта присоединения альдегида (коричного или кротонового альдегида или акролеина) с бисульфитом щел. металла, взятых в молярном соотношении 1 : 2. В. У.

79441. П. Антигистаминные препараты. Уорн (Antihistaminic compositions. Worne Howard Edward) [The Robinson Foundation, Inc.]. Пат. США 2707696, 3.05.55

Указанные препараты (П) содержат одно из следующих антигистаминных в-в: N-метил-N′-(4-хлорбензгидрил)-пиперазин (хлорциклизин); 1-(*n*-хлорфенил)-1-(2-пиридил)-3-диметиламинопропан (хлорпрофенпиридамин); 2-бензгидрилокси-N,N-диметилэтиламин (дифенгидрамин); N,N-диметил-N′-фенил-N′-(2-тенил)-этилендиамин (метапирилен); 2-метил-9-фенил-2,3,4,9-тетрагидро-1-пиридинден (фениндамин); 1-фенил-1-(2-пиридил)-3-диметиламинопропан (профенпиридамин); N, N-диметил-N′-(*n*-метоксибензил)-N′-(2-пиридил)-этилендиамин (пиранизамин); N, N-диметил-N′ -(*n* - метоксибензил) - N′-(2 - пиримидил) - этилендиамин (тонзиламин); N, N-диметил-N′-бензил-N′-(2-пиридил)-этилендиамин (трипеленнамин). В состав П, кроме вышеперечисленных в-в в форме оснований (напр., профенпиридамин) или их солей (хлоргидратов, сульфатов, фосфатов, малеатов, тартратов и др.) входит Na -, K- или Ca-соль аскорбиновой к-ты (I). Отношение в-ва к соли I зависит от терапевтич. активности в-ва; оптимальным является отношение в-во: соль I⩽ 1 : 2 (напр., 25—50 *мг* в-ва и 100—250 *мг* соли I). Высокоактивные в-ва, такие как хлорпрофенпиридамин, применяют в кол-ве ~4 *мг* для взрослых и ~2 *мг* для детей; соответственно уменьшают и кол-во соли I. Дозирование П осуществляют смешением в-ва с солью I и включением их в желатиновую капсулу. Кроме того, П применяются в таблетках, ампулах и т. д., а также в сочетании с витаминами, антипиретиками и др. В состав П могут входить несколько в-в и солей I, напр. 4 *мг* хлорпрофенпиридамина, 10 *мг* хлоргидрата N-(2′-диметиламино-2′-метилэтил)-фентиазина, 50 *мг* Na-соли I и 50 *мг* Ca-соли I. М. К.

79442. П. Препараты, содержащие кальций (Calcium composition) [Sterling Drug Inc.]. Австрал. пат. 165203, 29.09.55

Для получения сухого состава, предназначенного для приготовления из него р-ра, содержащего Ca в конц-иях более высоких, чем конц-ии, получаемые в конц. р-рах глюконатов Ca или левулинатов Ca, вводят в состав Ca-соль хинной к-ты и глюконат или левулинат Ca в кол-вах, достаточных для получения желаемых высоких конц-ий Ca в водн. р-рах. Ю. В.

79443 П. Хлористый *d*-тубокурарин в инъекционной суспензии нерастворимого в воде мыла в масле. Джурист, Берк, Гонт (D-tubo-curarine chloride in suspension of water-insoluble soap in injectable oil. Jurist Alfred E., Burke John C., Gaunt William E.) [Olin Mathiesen Chemical Corp.]. Пат. США 2719103, 27.09.55

Безводный незастывающий терапевтич. препарат для инъекций состоит их хлоргидрата тубокурарина (I), диспергированного в суспензии физиологически приемлемого нерастворимого в воде мыла, напр., стеарата Ca в пригодном для инъекции невысыхающем масле. Присутствие суспензии мыла оказывает протрагирующее действие. Приведены примеры получения препаратов, в состав которых входит р-р гидрированного масла земляного ореха в негидрированном масле, в качестве мыла — стеараты, пальмитаты, олеаты, линолеаты, лаураты Ca, Mg, Zn и Al, которые растворяются в масле при высокой т-ре и выпадают в виде тончайшей суспензии при охлаждении. В качестве активных в-в, помимо I названы Na-пенициллин G, HCl-стрептомицин, β-диэтиламиноэтил-*n*-этоксибензоат, Na-гепарин и инсулин. Ю. В.

79444 П. Композиции ароматических оксикарбоновых кислот с адсорбирующими смолами. Гастус (Hydroxy aromatic carboxylate-resin adsorption composition. Gustus Edwin L.), Пат. США 2697059, 14.12.54

Терапевтические композиции, пригодные для лечения ревматоидного воспаления суставов, содержат адсорбирующие смолы на основе полиаминокислот, на которых адсорбирован анион к-ты, обладающей противоартритным действием. К-та содержит бензольное ядро, имеющее до 2 оксигрупп, и боковую цепь не менее чем с 2 атомами C, содержащую карбоксильную группу; при этом по крайней мере одна оксигруппа ядра находится рядом с указанной боковой цепью. В. У.

79445 П. Способ получения гранулированного препарата из сухих дрожжей. Кюхенмейстер (Verfahren zur Herstellung eines aus getrockneter Hefe bestehenden pharmazeutischen Präparates in stückiger Form. Küc-

henmeister Heinrich J.) (Ges. für Agrikultur und Technik m. b. H.). Пат. ФРГ 924444, 3. 03.55

Для получения лечебного дрожжевого препарата для диабетиков, не имеющего неприятного вкуса, к порошку сухих дрожжей прибавляют, в качестве связующего и вкусового в-ва, сгущенный сок, содержащий инулин, и полученный из клубней земляной груши, георгин или цикория. Кроме того, формованные тела из порошка дрожжей и связующего можно покрывать смесью, в состав которой входит указанный сгущенный сок. 10 *кг* порошка сухих пивных дрожжей смешивают с 2 *кг* упаренного в вакууме до 50%-ной конц-ии сока, выжатого из клубней земляной груши и гранулируют. 5 *кг* этих гранул покрывают 0,5 *кг* указанного сока. В. У.

79446 П. Дезинфекционные препараты для применения в ветеринарии. Дарсиссак (Produits dèsinfectants à usages vétérinaires. Darcissac M.). Франц. пат. 1064188, 11. 05. 54 [Chimie et industrie, 1954, **72**, № 5, 997 (франц.)]

Указанные препараты для борьбы с ящуром, применяемые путем пульверизации внутрь полости рта животного, представляют собой водн. р-ры глицерина с очень низким pH, содержащие 1,5—3% трихлоруксусной к-ты (**I**); препарат для пульверизации пораженных частей представляет р-р с 1,5—3% **I** и ~1% метилфталата в масле. Ю. В.

79447 П. Дезинфицирование и разжижение мокроты, содержащей муцин. Миддендорф, Шмидт (Verfahren zur Verflüssigung mucinhaltiger Schleime. Middendorf Leonhard, Schmidt Heinz) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Bruning]. Пат. ФРГ 936289, 7. 12. 55

Для указанных, в частности противотуберкулезных, целей предложено применение водн. р-ров амидосульфокислоты $HOSO_2NH_2$, бесцветной, лишенной запаха, устойчивой и безопасной в обращении, сжижающее действие которой частично усиливается добавлением дезинфицирующих в-в. Применяют, напр. 3—4 объемн. ч. 10%-ного водн. р-ра амидосульфокислоты, содержащего 0,5% 6-хлор-3-крезола. Ю. В.

См. также: Общие вопросы 78034, 79176, 79551, 79555, 79830. Огранич. синтет. лек. в-ва 78060, 78105, 78112, 78117—78124, 78129, 78132, 78136, 78144, 78145, 78147, 78152, 78153, 78156, 78159, 78167, 78184, 78249, 78250, 78257, 79218, 79245, 79331, 79474; 23800Бх, 23838Бх, 23839Бх, 23847Бх, 23869Бх, 23880Бх, 23894Бх, 23904Бх, 23905Бх, 23934Бх, 23963Бх, 23971Бх. Алкалоиды 78244, 78245; 22823Бх, 22851Бх, 22853Бх, 23295Бх, 23973Бх. Глюкозиды 78230—78240. Витамины 78246, 79492; 22815Бх, 23008Бх, 23012Бх, 23015Бх, 23020Бх, 23026Бх. Гормоны 78191, 78223—78229, 79492, 79866; 23050Бх, 23051Бх, 23064Бх, 23082Бх. Антибиотики 78247, 78248; 23219Бх, 23924Бх. Методы анализа 78371, 78522, 78533, 78536, 78537

ФОТОГРАФИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

79448. Введение в фотографическую химию. IV. Проявляющие вещества. V. Процесс проявления. Хорнсби (An introduction to photographic chemistry. IV. The developing agents. V. The development process. Hornsby Keith M.), Brit. J. Photogr., 1955, **102**, № 4960, 276—279; № 4961, 288—290, № 4962, 300—303 (англ.)

Описана хим. природа неорганич. проявляющих в-в (**I**); практич. значение имеет лишь щавелевожелезный проявитель. Запатентованные фирмой Кодак проявляющие р-ры с солями Ti, V и другие имеют практич. значение лишь при условии непрерывной электролитич. регенерации. Приведена принятая классификация органич. **I**, описаны наиболее распространенные в-ва и даны рекомендации по их применению. Кратко описаны свойства патентованных **I** — «фенидона» (1-фенил-3-пиразолидон) и «меритола» (продукт соединения *n*-фенилендиамина и пирокатехина). Высказано предположение, что основой сухого проявителя «Промикрол» служит 2-(β-оксиэтил) аминофенолсульфат и «Микродол» — 2-Y-4-N(R)($C_2H_4NHSO_2CH_3$)-6-X-анилин, где R — алкильная, обычно C_2H_5-группа; X или Y (или оба)—алкоксигруппы (напр., CH_3O-, C_2H_5O-). Рассмотрено действие составных частей проявляющего р-ра (щелочь, сульфит, KBr, антивуалирующие в-ва). Приведен состав ряда проявляющих р-ров и дана их фотографич. характеристика. Описаны некоторые спец. виды проявления: двухрастворное, физ. и др.. Сообщение I—III см. РЖХим, 1956, 48559. С. Б.

79449. Свойства проявляющих веществ. IV. Ускорение действия слабых проявляющих веществ комбинированием с фенилпиразолидоном. Хенн, Кинг ((Properties of developing agents. VI. Acceleration of weak agents by combination with phenylpyrazolidone. Henn R. W, King J. R.), Photogr. Sci. and Techn., 1954, **1**, № 4, 126—130 (англ.)

Скорость проявления малоактивными проявляющими в-вами с большим зарядом может быть значительно ускорена комбинированием с 1-фенил-3-пиразолидоном. В этих условиях аскорбиновая к-та, галловая к-та, редуктон и гидролизованная глюкоза энергично проявляют. Меньшее влияние получено с гентизиновой к-той, иминоглюкоаскорбиновой к-той, дигидропирогаллолом, фуроином и тиокарбостиролом. Аналогичное ускорение было получено с другими пиразолидонами и с четвертичными солями аммония. Активность некоторых из этих проявителей достигает активности метологидрохиноновых проявителей, применяемых в тех же условиях. Часть V см. РЖХим, 1956, 76236. А. Р.

79450. Влияние растворимого бромида в мелкозернистых метологидрохиноновых и фенидоногидрохиноновых проявителях. Аксфорд, Кендалл (The effect of soluble bromide on fine grain MQ and PQ developers. Axford A. I., Kendall J. D.), Brit. J. Photogr., 1956, **103**, № 5012, 272—274 (англ.)

Исследовались следующие проявляющие р-ры (ПР): метологидрохиноновый — ID-11B (ПР-**I**): метола 2 *г*, сульфита натрия безводн. 100 *г*, гидрохинона 5 *г*, буры 8 *г*, борной к-ты 8 *г*, воды до 1 *л*; pH 8,8, и фенидоногидрохиноновый — PQ-FGF (ПР - **II**): сульфита натрия безводн. 100 *г*, гидрохинона 5 *г*, буры 3 *г*, борной к-ты 3,5 *г*, фенидона 0,2 *г*, бромистого калия 1 *г*, воды до 1 *л*; pH 8,95. Для исследования влияния KBr были изготовлены те же ПР, но с добавлением различных кол-в KBr; максим. кол-во 5,5 *г/л*, значительно большее обычно применяемых в мелкозернистых ПР. Сенситограммы на пленке Илфорд НР-3 проявляли при различной продолжительности в испытуемых ПР при 20° и определенных условиях перемешивания. Установлено, что влияние KBr на коэфф. контрастности γ и светочувствительность гораздо меньше в случае фенидоногидрохинонового ПР. В ПР-**II** без KBr для получения γ 0,65 требуется 12 мин. проявления, а с KBr (5,5 *г/л*) 17 мин.; в ПР-**I** без KBr γ 0,65 достигается также через 12 мин., а с KBr (3,5 *г/л*) через 30 мин. При бо́льших конц-иях KBr время проявления превышает практически приемлемые сроки. В отношении светочувствительности установлено, что при проявлении в ПР-**II** светочувствительность даже при конц-ии KBr 5,5 *г/л* больше, чем в ПР-**I** без KBr. В ПР-**II** светочувствительность достигает максим. величины при конц-ии KBr 1 *г/л*; γ при 12 мин. проявления уменьшается в случае ПР-**I** с 0,65 (KBr отсутствует) до 0,2 (KBr 5,5 *г/л*), а в случае ПР-**II** соответственно с 0,65 до 0,58. Значительно меньшее влияние KBr в фенидоногидрохиноновых проявителях представляет чрезвычайно важное преимущество, в особенности для кинолабораторий в отношении постоянства свойств проявителя и в экономич. отношении. К. М.

XUM

79451. Щелочные вещества и их использование в фотографии. Кюизинье (Les principales bases et leur emploi en photographie. Cuisinier A. H.), Photographe, 1956, **46**, № 863, 187—188; № 864, 222—223 (франц.)

Рассматриваются свойства и применение в фотографии следующих основных в-в, ускоряющих проявление: едкого натра, едкого кали, соды, поташа, трехзамещ. фосфорнокислого натрия, формалина, параформальдегида (триоксиметилена), буры, метабората натрия, ацетона. Приводятся типичные рецепты проявителей с применением этих в-в. Рассматриваются, кроме использования в проявителях, другие случаи применения некоторых из этих в-в: поташа — для ускорения сушки негативов, формалина — для дубления, ацетона — для составления лака. Вместо метабората натрия можно использовать буру и едкий натр; 70 *г* буры и 15 *г* едкого натра соответствуют по своему действию 100 *г* метабората натрия; можно использовать также кодалк, готовый препарат фирмы Кодак. К. М.

79452. Фотографическое проявление с образованием серебра. Кребс (Die photographische Silberentwicklung. Krebs Karl-Heinz), Polygraph, 1956, № 10, R18—R20 (нем.)

Изложены сведения о сущности физ. и хим. проявления, о природе скрытого изображения, о составных частях проявителя и их роли в процессе проявления, о проявителях мягко и контрастно работающих, проявителе с параформальдегидом, применяемом в репродукционной технике, мелкозернистых проявителях, о проявлении по способу обращения, проявителе для коллодионных эмульсий, о фотореактивах для проявителей и технике составления проявителей. К. М.

79453. Исправление к статье Хилла «Новые проявляющие вещества» (Erratum. Hill Thomas T.), Photogr. Engng, 1955, **6**, № 1, 54 (англ.)

К РЖХим, 1956, 10996. В связи с утверждением, что «фенидон при использовании образует сульфонаты», Кендалл, по выходе журнала, сообщил, что фенидон в процессе проявления не подвергается сульфированию, потому что не происходит потери фенидона, и фенидоногидрохиноновый проявитель истощается медленнее, чем метологидрохиноновый. Другая причина медленного истощения состоит в супераддитивности свойств фенидона и моносульфоната гидрохинона; можно изготовить пригодный для практич. целей проявитель с фенидоном и моносульфонатом гидрохинона в качестве проявляющих веществ. К. М.

79454. Использование солей таллия в фотографических фиксирующих растворах. Уэлливер (Use of thallium in photographic fixing baths. Welliver L. G.), Photogr. Engng, 1955, **6**, № 3, 203—207 (англ.)

Краткий обзор исследований о применении солей Tl в фотографич. эмульсиях, проявителях и фиксажах (Ф). В результате эксперим. исследования получены следующие выводы: 1) прибавление ионов Tl^{+} в малых конц-иях (100—400 *мг/л*) значительно увеличивает скорость фиксирования и продолжительность действия Ф при фиксировании эмульсий, содержащих AgJ; 2) ионы Tl^{+} не эффективны в Ф, содержащих значительные кол-ва $(NH_4)_2S_2O_3$; 3) при введении ионов Tl^{+} в больших кол-вах скорость фиксирования не увеличивается, фиксированные пленки имеют налет вследствие осаждения комплексных солей Tl. Практич. применение солей Tl в Ф в сильной степени ограничивается его высокой ценой и токсичностью. К. М.

79455. Удаление тиосульфата натрия из негативных фотоматериалов польского производства. Зоммер, Винченц (Wymywanie tiosiarczanu sodowego z emulsji negatywowych produkcji polskiej. Sommer Stanisław, Vincenz Alina), Fotografia, 1954, **2**, № 5, 6—7 (польск.)

Проявленные негативы произ-ва «Польский фильм»: репродукционные пластинки G 5,5 (РП), ультрапан супер (УС), фотопан (ФП) 6 × 9 *см*, ФП 24 × 36 *мм* фиксируют в кислом фиксаже произ-ва «Польский фильм» в течение 10 мин., затем промывают в водопроводной воде. Содержание тиосульфата натрия в промывной воде определяют методом с хлорной ртутью. Установлено, что при промывании проточной водой достаточна следующая продолжительность промывания: УС—25 мин., РП—20 мин., ФП — 25 мин.; в случае периодич. смены воды: УС — 7 смен воды каждые 5 мин. или 9 смен каждые 2 мин.; РП — 6 смен каждые 5 мин. или 7 смен каждые 2 мин.; ФП — 12 смен каждые 5 минут. W. Tuszko.

79456. Химический контроль в лабораториях обработки кинопленки. Уэст (The role of the chemist in the processing laboratory. West Lloyd E.), J. Soc. Motion Picture and Telev. Engrs., 1956, **65**, № 3, 133—136 (англ.)

Приводятся сведения об анализах, проводимых в лабораториях обработки цветной кинопленки: определения конц-ии проявляющих в-в и продуктов их разложения, сульфита, растворимого бромида, бензилового спирта, составных частей отбеливающего р-ра, квасцов, формалина, тиосульфата (в пленке), серебра (в фиксаже), тиоционата, тиосульфата; измерения pH и уд. веса. Для составления р-ров рекомендуются баки из нержавеющей стали (тип. 316) с пропеллерными мешалками, с соотношением высоты к диаметру от 1,5 : 1 до 1 : 1. Баки для хранения р-ров снабжаются плавающими крышками. Изменения, происходящие в р-рах при работе машины, отличаются от тех, которые возникают при перерыве работы с субботы до понедельника; эти изменения устанавливаются на основании многократных анализов и в соответствии с их результатами определяется состав освежающих р-ров. К. М.

79457. Обозначение чувствительности и контрастности на упаковке польских светочувствительных материалов. Илинский (Oznaczenia czułości i kontrastowości na opakovaniach polskich materiałów swiatłoczułych. Iliński M.), Fotografia, 1955, **3**, № 3, 6—7 (польск.)

Излагаются способы выражения величин светочувствительности (СЧ) и контрастности, приводимых на упаковке польских светочувствительных материалов (основанные на ведомственных нормах RN-53/CUK-P. 0002, RN-53/CUK-P. 0003 и RN-53/CUK-P. 0007). СЧ негативных материалов обозначается $S_{5000} = 64$ CUK ($\gamma = 0{,}8$) или $S_{2850} = 44$ CUK ($\gamma = 0{,}7$). S — символ СЧ, а индекс указывает цветовую т-ру, к которой относится величина СЧ. Числа 64 и 44—величины СЧ материалов по арифметич. шкале. В скобках указывается коэфф. контрастности (гамма), при котором определяется СЧ. Число СЧ фотобумаги равно обратному значению экспозиции, соответствующей верхней точке полезной шкалы экспозиций в *лк/сек*, умноженному на 1000. В качестве единицы измерения контрастности принята полезная широта фотобумаги (I_g), умноженная на 40. СЧ катушечной пленки изопан F Агфа равна 64 CUK. СЧ фотобумаги для контактной печати равна 8—16, γ контрастной фотобумаги в указанных единицах равна 32°, нормальной 42°, мягкой 58°. S. Sommer.

79458. Новая цветофотографическая лаборатория Гемфри. Хорнсби (Humphries' new colour laboratory. Hornsby Keith M.), Brit. J. Photogr., 1956, **103**, № 5011, 262—264 (англ.)

Описание новой цветофотографич. лаборатории фирмы George Humphries & Co., размещенной в 6-этажном здании с полным кондиционированием воздуха (18°, относительная влажность 70%). В лаборатории установлены негативные и позитивные проявочные машины. Непрерывно циркулирующие обрабатывающие р-ры фильтруют и подвергают центрифугированию для удаления твердых примесей. Проявление проводится погруженными струями. За исключением цветных проявителей, все р-ры общие для всех машин, негативных и позитивных. Печать проводится контактными аппаратами Дебри, Матипо и оптическими Гемфри и Оксбери. Для установки света применяется спец. прибор для печати проб с различными комбинациями коррекционных светофильтров. К. М.

79459. Исследования по сенситометрии многослойных цветофотографических материалов. V. Критерий светочувствительности цветофотографических материалов. Бахвалов В. М., Гороховский Ю. Н., Успехи науч. фотографии, 1955, 4, 29—43

Описана методика определения практич. светочувствительности (S) негативных и позитивных цветных пленок и проведено сопоставление сенситометрич. и практич. S. Показано, что S негативной цветной пленки должна оцениваться по характеристич. кривой среднего (пурпурного) слоя, определяющего яркостный контраст негативного и позитивного изображений. Предложен критерий S многослойных негативных пленок $Cn = 0{,}6 + C_n^b$, где C_n^b — относительная поверхностная конц-ия пурпурного красителя. Показана целесообразность оценки S позитивных многослойных материалов по характеристич. кривой наименее чувствительного слоя. Часть. IV см. РЖФиз, 1955, 20494. Т. Т.

79460. О применении способа высоких светов в цинкографии. Марголин И. Л., Полиграф. произ-во, 1955, № 4, 14—16

Для повышения качества иллюстраций, воспроизводимых способом высокой печати, рекомендуется получение комбинированных клише с оригиналов, сочетающих штриховую и тоновую технику методом высоких светов. Технологич. основой этого способа служит фотографирование с применением растра (Р) 34 или 40 линий и двух экспозиций — тоновой и штриховой. Продолжительность тоновой экспозиции должна быть достаточной для проработки точки в полутоновых участках изображения. При этом расстояние Р от негатива, определяемое характером оригинала, колеблется от 5 до 7 *мм*. Отодвинув Р в крайнее переднее положение, дают высокосветную штриховую экспозицию при закрытой диафрагме в течение 3—4 сек. При этом на негативе происходит затягивание или «выбивание» растровой точки на участках, соответствующих белым участкам рисунка, и появляется общий серый тон, т. е. достигается эффект «обтравки» всех тоновых элементов. Недостатком высокосветного клише является необходимость травить его как тоновое и как штриховое поочередно. Обычно требуется семь и больше травлений. Приведен порядок травлений и применяемые для них в-ва. Б. Б.

79461 П. Дубление желатиновых эмульсий и растворов желатины. Аллен, Байерс (Hardening gelatin emulsions and gelatin solutions. Allen Charles F. H., Byers John R., Jr) [Eastman Kodak Co]. Пат. США 2725305, 29.11.55

Патентуется способ изготовления задубленных желатиновых слоев введением в водн. р-р желатины 0,25—5% по отношению к весу желатины циклич. 1,2-дикетона, напр. циклогександиона (1,2), циклопентандиона (1,2) и 3-хлорциклопентандиона (1,2), нанесением этого р-ра в виде тонкого слоя на какую-либо поверхность и сушкой полученного слоя. К. М.

79462 П. Серебряные суспензии (Silver dispersions) [Kodak Ltd]. Англ. пат. 721639, 12.01.55

Вещество, восстанавливающее серебряную соль, напр. гидрохинон, прибавляют к свежесоставленной смеси растворимой серебряной соли и сульфита щел. металла в водн. р-ре, содержащем желатину и водорастворимое соединение Са. Получается серебряная суспензия, пригодная для получения нейтрального,синего или темно-окрашенного противоореольного слоя. В качестве соединения кальция может использоваться то, которое содержится в желатине; если же применяется обеззоленная желатина, то необходимо вводить ацетат кальция. В отсутствие соединений кальция или если задержать прибавление восстановителя, образуется обыкновенная желтая серебряная суспензия. К. М.

79463 П. Способ проявления. Жимковский (Entwicklungsverfahren. Rzymkowski Johannes). Пат. ФРГ 929650, 1.08.55

Рекомендуются новые проявители (П) с в-вами, проявляющая способность которых до настоящего времени не была известна, а именно: солями молочной к-ты и различных металлов (при низшей степени их валентности), напр. молочнокислой соли закиси железа, молочнокислого титана и др. Ввиду малой растворимости подобного рода солей в воде пользуются р-ром $K_2C_2O_4$, в котором эти соли легко растворяются уже на холоду. Для получения активного П в 70 *мл* 25%-ного р-ра $K_2C_2O_4$ растворяют 7 *г* молочнокислого железа; добавления других в-в не требуется. П нового типа обладают следующими преимуществами: образующиеся продукты окисления растворимы в воде; помутнения П и образования осадка не происходит; использованный П можно регенерировать, подвергая его электролизу, причем металл осаждается на графитовом катоде количественно и затем может быть использован для получения молочнокислой соли. Способ особенно пригоден для машинной обработки кинопленок. Приводится схема машины, состоящей из ряда трубок и сосуда для составления П, из которого П поступает в проявочную часть машины. К. М.

79464 П. Суперсенсибилизация фотографических галоидосеребряных эмульсий. Карролл, Джонс (Supersensitization of photographic silver halide emulsions. Carroll Burt H., Jones Jean E.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2704714, 22.03.55

Патентуется сенсибилизация фотографич. галоидосеребряных эмульсий суперсенсибилизирующей смесью не менее двух красителей общих ф-л (**I**) и (**II**), где R, R′, R^4 и R^5 — алкилы; R^2 и R^3 — водород или алкил; Z и Z^1 — одинаковые или различные атомы, замыкающие 5-или 6-членный цикл; Z^2 — атомы, замыкающие остаток бензтиазола, нафтотиазола, бензселеназола, нафтоселеназола или нафтоксазола; Q—атомы, замыкающие остаток индандиона, барбитуровой и тиобарбитуровой к-т или изоксазолона; *n*, *m* и *d* — 1 или 2; X — кислотный остаток. Приведены спектрограммы, получаемые при введении в эмульсии 3,3′диметил-9-этил-4,5,4′,5′-дибензтиакарбоцианинхлорида и 2-[*бис*(3′-этил-4′, 5′-бензобензтиазолинилиден-2′)-изопропилиден]-1, 3-индандиона в отдельности и в суперсенсибилизирующей смеси. Н. С.

79465 П. Протравливание. Дженнингс (Mordanting. Jennings Andrew B.), [E. I. du Pont de Nemours and Co]. Канад. пат. 509677, 1.02.65

Патентуется процесс обработки слоя водорастворимого коллоида водно-щел. р-ром соединений амида нафтолсульфокислоты общей ф-лы (**I**), где одно из орто- или пара-положений к заместителю OX реакционноспособно; A— двухвалентный остаток органич. диамина, по крайней мере, с 8 атомами С, содержащий, по крайней мере, одно бензольное ядро; X — водород, алифатич. ацильный остаток с 1—5 атомами С и карбалкоксигруппа с 1—5 атомами С. При обработке материала добавляют водн. р-р основного красителя. Желатиновое рельефное изображение, задубленное р-ром $K_2Cr_2O_7$ и окрашенное основным красителем, приводят в контакт с другим слоем, который впитывает основной краситель и протравливается указанным соединением амида нафтолсульфокислоты. Т. Т.

XUM

79466 П. Галоидосеребряные эмульсии для черно-белых отпечатков, содержащие вещества для повышения белизны. Либби, Фрейермут (Silver halide emulsions for black and white prints containing brightening agents. Libby William H., Freyermuth Harlan B.) [General Aniline& Film Corp.]. Пат. США 2723197, 8.11.55

Патентуется светочувствительный материал для черно-белых фотографич. отпечатков, галоидосеребряный слой которого содержит в-во (I), способное повышать белизну светлых участков проявленного серебряного изображения. В ф-ле для I R означает H, алифатич., ароматич. или гетероциклич. остаток; R′ — алифатич., ароматич. или гетероциклич. остаток. Один из остатков R или R′ содержит алкильную группу не менее чем с 6 атомами C и карбокси- или сульфогруппу для придания в-ву растворимости в воде. С. Б.

79467 П. Способ внедрения в гидрофильные слои и пленки недиффундирующих растворимых в воде соединений (Procédé pour incorporer dans des couches et pellicules hydrophiles de composés hydrosolubles de façon qu'ils résistent à la diffusion) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Франц. пат. 1061880, 15.04.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 21, 4983 (нем.)]

Для закрепления этих соединений, в большинстве имеющих кислый характер, в слои или пленки вводят высокомолекулярные органич. основания в форме их солей или четвертичных производных, стойких в отношении диффузии. Эти основания имеют общие ф-лы: а) [— X — N(R)— —Y—]^n (X и Y — 2-валентные органич. группировки атомов); б) (—CH [CO— N(R′)—X —N (R″) (R‴)]— $(CH_2—)_n$ (R, R′, R″ и R‴ — H, алкил, арил или гетероциклич. остаток); или в) {—CH(COOH) — CH[CO — N(R′)— — X — N (R″) (R‴)] — CH_2 — CH(Z) —}n (Z — H, галоид, CN, COOH, COOR, OH, OR, алкил, арил или аралкил; $n>10$). В. У.

79468. П. Фотографический материал с обесцвечиваемыми фильтровыми красителями, образующими серебряные соли. Херц, Киз (Photographic element containing silver salt-forming bleachable filter dyes. Herz Arthur H., Keyes Grafton H.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2719088, 27.09.55

Патентуется фотографич. материал, состоящий из подложки, по крайней мере одного галоидосеребряного эмульсионного слоя и несветочувствительного фильтрового слоя, содержащего удаляемую серебряную соль красителя строения CO — N(R) — C(S) — NH — CO — C = $(CH — CH)_n$— —CH — Y — C (Z), где R — H, алкил или фенил ; Y — C или N; Z — атомы для заполнения органич. кольца из группы 1-фенил-3-пиррола и 1-(1,2,3,4)-тетрагидрохинолина; $n = 0—2$. Т. Т.

79469 П. О применении светочувствительного материала с диазосоединениями. Шмидт, Нёйгебауэр, Ребеншток (Unter Verwendung von Diazoverbindungen herstelltes lichtempfindliches Material. Schmidt Maximilian Paul, Neugebauer Wilhelm, Rebenstock August) [Kalle & Co. A.-G.]. Пат. ФРГ 918848, 7.10.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 30, 7132 (нем.)]

Светочувствительные слои, содержащие диазоангидриды, напр. хинондиазиды, имеют защитный слой из пленкообразующих растворимых в воде в-в, напр. из гуммиарабика, декстрина, производных крахмала или целлюлозы, благодаря чему на копиях получаются более чистые света. К. М.

79470. П. Фотомеханические процессы и светочувствительные диазотипные материалы (Photomechanical processes and lightsensitive diazotype materials therefor) [Kalle & Co., A.-G.]. Англ. пат. 715663, 15.09.54

В качестве светочувствительного материала патентуются водонерастворимые или труднорастворимые хинон-(1,4)-диазиды, особенно ряда бензола или нафталина, содержащие в молекуле по крайней мере одну сульфоэфирную. сульфамидную, карбалкокси- или карбамидную группу Эти в-ва применяют растворенными в органич. р-рителе для получения тонкого слоя на бумаге и стеклянных или металлич. пластинках. Механич. придание шероховатостя поверхности металла обеспечивает хорошее сцепление слоя с подложкой. Кристаллизация в слоях предотвращается введением щелочнорастворимых фенолформальдегидных смол или применением смешанных хинон-(1,4)-диазидов. Печать — обычная. Проявление водн. р-ром разб. к-ты или кислых солей дает негативное изображение, но материалы с такими в-вами, как нафтохинон-(1,4)-диазиды, содержащие несколько эфирных или сульфонамидных групп, при проявлении щел. р-рами, не содержащими р-рителей, дают позитивное изображение. В примере описано получение слоя из бензохинон-(1,4)-диазид-(4)-2-сульфонанилида, растворенного в гликольмонометиловом эфире, экспонирование его под позитивом светом дуговой лампы и проявление протиранием ватным тампоном, смоченным в воде, с последующей обработкой фосфорной к-той, дающее негативное изображение, которое впитывает жирную типографскую краску. В примере позитивного процесса продукт р-ции нафтохинон-(1,4)-диазид-(4)- сульфохлорида-(2) и 4,4′-диаминодифенилметана [ди-4,4′-(нафтохинон-(1″,4″)-диазид-(4″)-2″-сульфамино)-дифенилметан] в гликольмонометиловом эфире наносят на окисленную с поверхности высушенную алюминиевую пластинку, которую экспонируют под позитивом и проявляют р-ром 3-замещенного фосфорнокислого натрия с образованием позитивного изображения, впитывающего жирную типографскую краску. Т. Т.

79471 П. Диазотипные процессы и материалы для получения фотомеханических отпечатков (Diazotype processes and materials for producing photomechanical printing plates) [Kalle & Co., A.-G.]. Англ. пат. 711808, 14.07.54 [J. Soc. Dyers and Colourists, 1954, **70**, № 9, 425 (англ.)]

Доп. к англ. пат. 699413 (РЖХим, 1955, 6544). Патентуются диазосоединения эфиров или амидов карбоновых или сульфокислот *о*-диазофенолов бензольного ряда (*о*-хинондиазидов) для полной или частичной замены производных 2-диазонафтола-1 или 1-диазонафтола-2. Указанные соединения не растворимы в воде, растворимы в органич. р-рителях и дают красновато-коричневые изображения на светло-желтом фоне. В. У.

79472 П. Бензоилацетанилидные компоненты для цветной фотографии. Мак-Кроссен, Виттум, Уэйсбергер (Benzoyl acetanilide couplers for color photography. McCrossen Fred C., Vittum Paul W., Weissberger Arnold) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2728658, 27.12.55

Фотографич. галоидосеребряная эмульсия содержит компоненту из класса замещ. анилидов α-хлор-*о*-метоксибензоилуксусной к-ты (I), напр. 4′-бензоиламино-2′ (4-*трет*-амилфенокси)-,4′-ацетамино-2′(2″, 4″-ди-*трет*-амилфенокси)-, 3′-или 4′-α-(2″, 4″-ди-*трет*-амилфенокси)бутироиламино-анилид-I или 3,5′-дикарбметоксианилид 3-α (4″-α-хлор-*о*-метоксибензоилацетаминофенокси) ацетамино-4 (2‴, 4‴-ди-*трет*-амилфенокси) бензойной кислоты. Т. Т.

См. также: Сенсибилизаторы 77665, 77667

ДУШИСТЫЕ ВЕЩЕСТВА. ЭФИРНЫЕ МАСЛА. ПАРФЮМЕРИЯ И КОСМЕТИКА

79473. **О содержании в тмине эфирного масла, его количественном определении, а также о некоторых внешних факторах, влияющих на химический состав лекарственных растений. О к с а л а** (Kuminan haihtuvan öljyn pitoisuudesta ja sen kvantitativisesta määrittämisestä sekä eräistä ulkoisista lääkekasvien kemiallissen kokoomukseen vaikuttavista tekijöistä. O k s a l a T. O.), Suomen apteekkarilehti, 1956, № 9, 145—216 (фин.)

79474. **О бактериостатической антисептической способности эфирных масел. Ф е н о** (Studio sul potere batteriostatico ed antisettico degli olii essenziali. F e s n e a u M a x), Riv. ital. essenze profumi, piante offic. olii veget., saponi, 1955, **37**, № 12, 641—648 (итал.)
Исторнч. обзор ароматерапии. Применение эфирных масел в терапии. Влияние отдельных компонентов. Библ. 52 назв. Л. Ф.

79475. **Метод определения эфирного масла цветов *Rosa damascena* Mill. при селекции. И в а н о в, И в а н о в, М а р е к о в, О г н я н о в** (Sur une methode de dosage de l'huile essentielle des fleurs de la *Rosa damascena* Mill. en vue de sa selection. I v a n o f f D., I v a n o f f C h r., M a r é c o f f N., O g n i a n o f f Il.), Докл. Болгар. АН, 1955, **8**, № 2, 57—60 (франц.; рез. русск.); Inds. parfum., 1955, **10**, № 10, 418—420 (франц.)
Проверка метода Бобылева хранения розы (лепестков, чашечки и целого цветка) в течение 144 час. показала, что кол-во розового масла остается постоянным. Авторы считают возможным применение этого метода при определении содержания эфирного масла розы в цветках одного куста путем консервирования ежедневного урожая цветов, пока его кол-во не достигнет 200—300 *г*. Е. С.

79476. **Усовершенствованный борноэфирный метод для выделения алкоголей. О у э н, С а т е р л е н д** (An improved boric ester method for isolation of alcohols. O w e n W. R., S u t h e r l a n d M. D.), J. Sci. Food and Agric., 1956, **7**, № 1, 88—92 (англ.)
Усовершенствование метода отделения спиртов от других летучих в-в путем этерификации бутилборатом, состоящее в применении в качестве р-рителя метилциклогексана, образующего с бутиловым спиртом азотропную смесь. Описано применение этого метода для выделения спиртов из некоторых эфирных масел. Б. А.

79477. **Синтетический родинол.**—(A new synthetic rhodinol. Perfume manufacturer's patent new process.—), Manufact. Chemist, 1954, **25**, № 8, 344—345 (англ.)

79478. **Синтетические душистые вещества на основе каменноугольного дегтя. С а б о** (Sintetski mirisi na bazi katranskih sirovina. S a b o S t j e p a n), Kemija u industriji, 1955, **4**, № 11, 227—229 (хорв.; рез. франц. англ., нем.)

79479. **Духи. Ф у л о н** (Parfüm — eine Betrachtung. F o u l o n A.), Parfüm und Kosmetik, 1956, **37**, № 5, 243 (нем.)
Обращается внимание на различное физиологич. действие духов на человека, а также на применение их в различных областях пром-сти как средства для облагораживания запаха (текстильных товаров, искусств. кож, пищевых продуктов и др.). Н. Ф.

79480. **Парфюмерные материалы. Часть I. Б е д у к я н** (Progress in perfumery materials. Part I. B e d o u k i a n P a u l Z.), Amer. Perfumer and Arom., 1956, **67**, № 2, 31—34 (англ.)
Обзор (природа запаха, отдушки, методы анализа душистых в-в, исследование компонентов амбры и мускуса, ирон и ионон, мятное и розовое масло.) Библ. 89 назв. И. В.

79481. **Последние достижения в области душистых веществ. Д ж е й к о б с** (Recent flavor developments. J a c o b s M a r r i s B.), Amer. Perfumer and Essent. Oil Rev., 1955, **66**, № 4, 60, 62 (англ.)
Обзор. Э. С.

79482. **Связь между запахом и вкусом. Ф о р м а н** (The relation of odor and flavar. F o u r m a n V i c t o r G.), Amer. Perfumer and Arom., 1956, **67**, № 1, 25—27 (англ.)
Обзор. Библ. 13 назв. Г. М.

79483. **Синтетические органические соединения, применяемые в парфюмерии. Ш м и т т** (Synthèses organiques appliquées à la parfumerie. S c h m i t t F.), Inds parfum., 1956, **11**, № 2, 47—50 (франц.)
Описаны способы получения, свойства и применение в парфюмерии изоборнилацетата, амилацетата, этилацетата, линалилацетата, гераниола, родинола, геранилацетата и метилантранилата. С. К.

79484. **Парфюмирование туалетных мыл. У э л с** (Perfuming of toilet soaps. W e l l s F. V.), Soap and Chem. Specialities, 1955, **31**, № 2, 33—36, 106; № 3, 50—52; № 4, 51, 52, 114 (англ.)
Описан личный опыт автора по подбору и испытанию душистых в-в для отдушивания туалетных мыл. Ф. Н.

79485. **Органолептические исследования. I и II. М и р а н д а** (Organoleptic research. I.—II. M i r a n d a H.), Indian Soap J., 1955, **21**, № 2, 39—44, № 6, 132—135 (англ.)

79486. **Новое об аэрозольных препаратах в США. Ш в е й с х е й м е р** (Neues über Aerosolpräparate in USA. S c h w e i s h e i m e r W.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1955, **81**, № 19, 549—550 (нем.)

79487. **Яйцо и яичный белок в косметике. Ш в а р ц** (Ei und Eiweiß in der Kosmetik. S c h w a r z H a n s), Parfüm. und Kosmetik, 1955, **36**, № 8, 386 (нем.)
Яичное масло (т. пл. 36—39°, число омыления 194, ИЧ 72,9—74,6, невысыхающее), применяют в кремах для лица. К искусств. яичному маслу, получаемому из 2 *г* желтого пчелиного воска, 5 *г* масла какао, 0,3 *г* оливкового масла, добавляют немного каротина, холестерина и лецитина. В пром-сти готовят, напр., продукт конденсации олеиллизальбиновокислого калия с высшими жирными к-тами, введение которого придает мылу защитные свойства в отношении разъедающего действия щелочей, задерживает обезжиривающее действие алкил- и алкиларилсульфонатов, диспергирует Ca- и Mg-мыла, образует на поверхности кожи тонкую пленку, в 50%-ом спирт. р-ре не дает помутнения, имеет pH∼6. Белковый конденсат рекомендуется вводить в средства для волос. Кислый белковый конденсат и триэтаноламин эмульгируют жирные масла с образованием водорастворимой эмульсии. А. В.

79488. **Пальмитиновая и стеариновая кислоты как стабилизаторы эмульсий. К о з и н Н. И., К л ю е в а Т. К.,** Сб. науч. работ. Моск. ин-та нар. х-ва, 1953, № 3, 65—70
Установлено стабилизирующее действие пальмитиновой и стеариновой к-т при получении эмульсий типа «вода в масле». Пальмитиновая и стеариновая к-ты, растворенные в растительном жидком масле, образуют вокруг диспергированных капелек воды кристаллич. мембрану, число слоев которой по мере охлаждения эмульсии увеличивается. Наибольшей прочностью обладают 70%-ные эмульсии (считая на водн. фазу), содержащие 4—5% свободных жирных к-т. Эмульсии с пальмитиновой к-той обладают большей прочностью, что обусловлено иной кристаллич. структурой защитных оболочек вокруг капелек диспергированной воды. Эмульгатор Т-1 (смесь моно- и диглицеридов) не обеспечивает получения прочных эмульсий при их изготовлении на жидких маслах. Прочность эмульсии испытывалась при хранении и центрифугированием. А. В.

79489. **Теория и практика составления косметических аэрозолей. А р д е м а н ь и** (Teoria e pratica nella formulazione degli aerosol cosmetici. A r d e m a g n i M.), Boll. chim. farmac., 1956, **95**, № 5, 198—206 (итал.)

XUM

79490. Крем для рук. Я н о в и ц (Handcremes. J a n o w i t z H e r b e r t C.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1956, **82**, № 5, 111 (нем.)

Описаны некоторые глицериновые препараты, желе и эмульсионные кремы для рук. Рекомендуется вводить в эмульсионные кремы мочевину, производные мочевины, аммонийные производные с нейтр. моностеаратом глицерина или цетиловым спиртом и некоторым кол-вом борной к-ты (для достижения pH 6,5). Глицерин заменяют смесью глицерина с сорбитом или пчелиным медом. Рецептура крема для рук (в вес. ч.): 2%-ный р-р метилцеллюлозы 730, лаурилсульфат Na 10, нипагин 1,5, глицерин 80, цетиловый спирт 80, стеарин тройного отжима 80. А. В.

79491. Жидкие румяна. К а л и ш (Liquid rouges. K a l i s h J o s e p h), Drug and Cosm. Ind., 1956, **78**, № 2, 176—177, 274—275 (англ.)

79492. Преждевременное выпадение волос и обработка волос серой, витаминами и гормонами. К о в а л ь ч и к (Der vorzeitige Haarausfall und seine Behandlung mit Schwefel, Vitaminen und Hormonen. K o w a l c z y k W i l l i), Parfüm. und Kosmetik, 1955, **36**, № 6, 259—261 (нем.; рез. англ., франц.)

Обсуждаются причины, вызывающие преждевременное выпадение волос, и указано на физиологич. действие цистина, витаминов (A, B_1,H и D_2) и гормонов (фолликулин, эстрогены), положительно влияющих на рост волос. Н. Ф.

79493. Новейшие средства и методы против выпадения волос. Р о т е м а н (Neuzeitliche Mittel und Methoden gegen den Haarausfall. R o t h e m a n n K a r l), Parfüm. und Kosmetik, 1956, **37**, № 2, 67—68,71 (нем., рез. англ., франц.)

Указаны причины выпадения волос. Рекомендуются для укрепления волос новейшие средства — экстракты растений, содержащих тонкоизмельченные серу и кремневую к-ту; против перхоти — серусодержащие аминокислоты (метионин и его эфиры), инозит и цистин; против преждевременного поседения — в-ва, способные репигментировать седые волосы и комплексы действенных в-в, способствующих усиленному кровообращению в коже. Рекомендуется применять внутрь 1 раз в день по одной ложке 14%-ной колл. суспензии чистой кремневой к-ты в воде (аэрозоль К 314). Приводятся рецептуры средств для волос. А. В.

79494 К. Парфюмерия. Изд. 2-е перераб. и доп. Ф р и д м а н Р. А., М., Пищепромиздат, 1955, 528 стр., илл., 19 р. 80 к.

79495. Д. Бромометрия эфирных масел. Г р а н ж а н (Bromometrie ätherischer Ole. G r a n d j e a n H a n s - H u g o. Diss. Phil. F., Kiel., 1953, 64 Bl. — Maschinenschr.), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, **B**, № 7, 494 (нем.)

79496 П. Бесцветный крем для загара (Farblose bräunende Hautcreme) [Kukirol-Fabrik Kurt Krisp K. G.]. Пат. ФРГ 928318, 31.05.55

Патентуется крем, содержащий аллоксан и трикетогидриндендигидрат. П р и м е р: 100*кг* основы, приготовленной обычным способом, напр. смеси высших спиртов (цетиловый и октадециловый), смешивают с 4 *кг* аллоксана и 400 *г* трикетогидриндена, растворенных в 10 *кг* дистилл. воды. К смеси добавляют 1 *кг* парфюмерного масла. А. Б.

79497 П. Состав для полоскания рта (Oral compositions) [Colgate-Palmolive Co.]. Австрал. пат. 200692, 23.02.56

Патентуется состав, содержащий водорастворимое соединение хлорофилла и высший алифатич. амид аминокарбоновой к-ты, ф-лы RCON·(R') CH_2COOX. О. С.

79498 П. Составы для обработки волос (Hair treatment compositions) [Union Française Commerciale et Industrielle]. Австрал. пат. 166919, 23.02.56

Патентуются составы для крашения и подкрашивания волос, содержание: 1) соединение с общей ф-лой $C_2H_2(OH)_3$ X (X — H, галоген, алкил, алкоксильная или оксиалкильная группа, свободная от сульфо- или карбоксилового заместителя); 2) восстанавливающий агент—сульфиты, гидросульфиты или меркаптан, с общей ф-лой SH — R — X (R — двувалентный алифатич. остаток, X — H или карбоксильная группа) и 3) измельченные листья. О. С.

79499 П. Средство для развивки вьющихся волос (Produit de défrisage pour cheveux crépus) [Soc. Parco Cny Inc.]. Франц. пат. 1060086, 30. 03. 54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 15, 3506 (нем.)]

Средство состоит (в вес.%): из 2—16 сернистощел. соли (напр., Na_2SO_4) или 1—12 тиогликолевой к-ты или ее соли (напр., NH_4-тиогликолят), NH_4OH или амина (напр., триэтаноламина), 1—15 закрепителя (напр., трагант, гуммиарабик, алкилцеллюлоза, альгинат, поливиниловый спирт), воды и духов. Н. В.

См. также: Эфирные масла, состав 78220, 78221, 79473, 79482, 79425

КАУЧУК НАТУРАЛЬНЫЙ И СИНТЕТИЧЕСКИЙ. РЕЗИНА

79500. Полимерная структура натурального каучука. Б е й т м а н, У о т с о н (The polymeric structure of natural rubber. B a t e m a n L., W a t s o n W. F.). Rubber Chem. and Technol., 1954, **27**, № 2, 321—332 (англ.)

Молекулы свежеполученного НК являются неоднородными как в отношении размера и формы, так и в отношении хим. строения. Они содержат небольшое кол-во аномальных связей (одну на 10 000 изопреновых единиц), возможно являющихся остатками функциональных групп или катализирующих молекул при биологич. синтезе. Эти связи слабы и разрушаются при повышенных т-рах,независимо от присутствия O_2. Они также, по-видимому, обусловливают образование в каучуке макрогеля. Пластикация НК на вальцах связана с одновременно идущими механич. разрывом полимерных цепей и их окислительной деструкцией. Первый процесс интенсивно идет при небольших т-рах, когда имеется возможность получать при механич. обработке каучука большие сдвиговые напряжения, приводящие к разрыву молекулярных цепей. Окислительная деструкция идет интенсивнее при т-рах $>100°$. Эти представления подтверждаются различным влиянием на процесс пластикации акцепторов радикалов (бензохинон) и противоокислителей (гидрохинон). Вальцевание НК с бензохиноном в атмосфере N_2 при 55° способствует резкому увеличению пластичности, что связано с взаимодействием бензохинона с обрывками цепей — радикалами, в результате чего исключается возможность обратного связывания обрывков цепей, поэтому мол. вес каучука уменьшается. Гидрохинон в этих условиях мало влияет на пластикацию, однако резко ее замедляет на воздухе при высоких т-рах (140°). Свойства каучука и резин существенно зависят от структуры полимерных цепей (их формы и длины), которая может характеризоваться функцией распределения длин цепей. Эта функция в общем виде выражается ур-нием: $N_x/N = \gamma \exp(-\gamma x)$, где N_x — число цепей с длиной в x мономерных единиц, N — общее число цепей, γ — обратная величина средней длины цепей, выраженной числом мономерных единиц (в случае вулканизата обратное расстояние между узлами). Распределение длин цепей не меняется от способа пластикации (различные среды и т-ры) или от способа вулканизации (различные вулканизующие агенты). М. Х.

79501. Структурирование каучука под действием излучения атомного котла. Ч а р л с б и (La rètification du caoutchouc par le rayonnement d'une pile. C h a r l e s-

b y A r t h u r), Rev. gén. caoutchouc, 1955, **32**, № 1, 39—46 (франц.)

Образцы каучука (K) помещались внутри атомного котла, излучавшего медленные и быстрые нейтроны, а также γ-кванты. Определялась степень набухания и модуль эластичности облученного K. Излучение оказывает на K действие, подобное вулканизации. Число поперечных связей, образующихся в K, пропорционально дозе облучения. Поперечные связи образуются под воздействием всех трех типов излучений. Непосредственно измерялась интенсивность потока медленных нейтронов. Единица радиации, принятая в работе, соответствует прохождению через площадку в 1 *см*² 10^{17} медленных нейтронов. Доза облучения в одну единицу дает сшивание 1,1% всех изопреновых звеньев или один мостик на 90 мономерных групп. Густота образующейся сетки характеризуется степенью сшивания ν, измеряемой числом поперечных связей на одну макромолекулу. Побочным эффектом облучения является выделение из K H_2, CH_4, этана, возможно H_2O, O_2 и др. Состав выделяющихся газов указывает, что при облучении не происходит разрыва главных цепей. Это подтверждается тем, что с увеличением дозы радиации содержание золь-фракции уменьшается до нуля. Сшивание под действием излучений больших энергий не сопровождается присоединением O_2 к K и идет одинаково с успехом на воздухе и в вакууме. Такое сшивание представляет собой не только средство для вулканизации без применения хим. либо термич. обработки, но может быть использовано для определения величины мол. веса и характера его распределения в исходном K. На основании развитой теории в работе предложены три метода определения мол. веса: по величине дозы радиации, необходимой для образования геля, по изменению содержания гель-фракции в зависимости от полученной дозы радиации и по вязкости золь-фракции. Все эти методы дают близкие результаты. Мол. вес для непластицированного K (смокед-шит)~610 000 и для пластиката~180 000. Мол. веса распределены по закону случая. Набухание образцов с известной степенью сшивания сопоставлялось с набуханием, вычисленным по ур-нию Флори-Хигинса. Это ур-ние дает удовлетворительное согласие с экспериментом только для слабо сшитых сеток с $\nu < 0,2$. Е. В.

79502. Рост и агломерация частиц в латексе GR-S низкотемпературной полимеризации. Б р а у н, Х а у л е н д (Growth and agglomeration of particles in low-temperature GR-S type of latex. B r o w n R. W., H o w l a n d L. H.), Rubber World, 1955, **132**, № 4, 471—477, 486 (англ.)

Показана возможность получения текучих высококонцентрированных латексов (Л) введением в Л средней конц-ции значительных кол-в р-рителя с последующей его отгонкой и концентрированием Л. При введении в 50%-ный Л GR-S низкотемпературной полимеризации 75 об. % бзл. число частиц уменьшается вследствие агломерации в 25 раз с соответствующим снижением вязкости Л и возрастанием его полидисперсности. При недостаточной растворимости полимера наступает частичная коагуляция Л. Эффект агломерации тем выше, чем больше соотношение между кол-вами углеводородной и водн. фаз в исходной эмульсии; т-ра и наличие избыточного эмульгатора влияют мало. Электронномикроскопич., нефелометрич. и кинетич. изучение процесса эмульсионной полимеризации показало, что при средних степенях конверсии мономеров (25—35% для Л типа X-753) происходит аналогичное явление агломерации частиц, особенно сильной при высоком относительном кол-ве углеводородной фазы, приводящее к снижению вязкости и уменьшению скорости процесса полимеризации. А. Л.

79503. Сополимеризация бутадиена и стирола. Влияние примесей при использовании производственных низкотемпературных рецептов. Ю р е й н е к, Ф о л л е т т, К о с т а с (Copolymerization of butadiene and styrene. Effects of impurities in commercial low temperature recipes. U r a n e c k C a r l A., F o l l e t t A r c h i e E., K o s t a s G e o r g e J.), Industr. and Engng Chem., 1955, **47**, № 9, Part 1, 1724—1729 (англ.)

Исследовалось влияние основных примесей к технич. бутадиену—димера бутадиена (**I**), ацетальдегида (**II**), винилацетилена (**III**), бутена-1 (**IV**), бутена-2 (**V**), бутина-1 (**VI**), бутина-2 (**VII**), пропина (**VIII**), ацетона (**IX**) и аммиака (**X**) — на скорость полимеризации (П) при 5° по рецептам (Р) GR-S-100, GR-S-101 и X-636 и на мол. вес получаемых полимеров. **IV**, **V**, **VI**, **VII**, **VIII**, и **IX** в кол-вах, обычно присутствующих в технич. сырье, мало влияют на процесс П по указанным Р. **II** уже в кол-ве <0,01% сильно замедляет П по пероксаминному Р (по-видимому, за счет взаимодействия **II** с полиамином) и снижает мол. вес полимера. 0,2—0,4% **I** увеличивает продолжительность П в среднем на 10%. **III** в кол-ве 0,03—0,04% и выше вызывает значительное возрастание мол. веса каучука. Присутствие **X** ~0,1 % и выше сильно замедляет П по первым двум (железо-пирофосфатным) Р, в особенности по Р GR-S-101. А. Л.

79504. Применение GR-S низкотемпературной полимеризации для изоляции проводов. Х а у л е н д, Б р а у н, Л о с о н (Cold GR-S polymers for wire insulation. H o w l a n d L. H., B r o w n R. W., L a w s o n C. W.), Wire and Wire Prod., 1955, **30**, № 4, 440—443, A464—B464 (англ.)

На основе GR-S низкотемпературной полимеризации разработан ряд рецептур резин для изоляции проводов и кабелей и изготовления кабельных оболочек. Все образцы не выцветают и не меняют цвета при старении под действием солнечного света. В качестве стабилизатора применен полигард. Катализатор полимеризации — пероксамин. Выбор коагулянта и хорошая промывка весьма важны для получения продукта с высокими электроизоляционными свойствами. В настоящее время свыше 50% GR-S, применяемого для изоляции проводов, получают низкотемпературной полимеризацией. Резины из них имеют более высокое сопротивление разрыву, но несколько меньшую морозостойкость по сравнению с резинами из обычного GR-S. Приведены рецепты разработанных резин и их физ.-мех. свойства, а также изменение этих свойств после старения в кислородной бомбе. С. Ш.

79505. Клеи из бутилкаучука. Ш л и х т (Klebstoffe aus Butylkautschuk. S c h l i c h t R o l f), Kautschuk und Gummi, 1956, **9**, № 3, WT 72, WT 74 (нем.)

Обзор применения в США бутилкаучука марок Enjay-Butyl 268, 218 и 150, отличающихся противостарителем и содержанием изопрена (в последнем уменьшено). Бутилкаучук лучше обрабатывать при 150° с добавлением поли-*п*-динитрозобензола («полиак»). При этом процесс пластикации занимает 5 мин. Приведена подробная рецептура клеев (с расшифровкой торговых названий), применяемых при сборке резиновых изделий, в обувной пром-сти, а так же клеев для спец. целей — для привулканизации вентилей автокамер и самовулканизующихся клеев. Вулканизующий агент—S, ускоритель—тиурам, либо диэтилдитиокарбамат Se («селицат»). Все смеси содержат смолы типа фенолформальдегидных или терпеновых. В качестве р-рителей применяют алифатич. (с т. кип. 60—110°), ароматич. и хлорированные углеводороды. Конц-ия клеев 40—60%. Прочность связи после вулканизации порядка 2—4 *кГ/см*. Е. В.

79506. О сопротивлении разрыву вулканизованного каучука. Н и с и д а, Ф у р у к а в а (加硫ゴムの強度について. 西政三, 古川淳二), 日本ゴム協會誌, Нихон гому кёкайси, J. Soc. Rubber Ind. Japan, 1954, **27**, № 6, 381—384, 422 (япон.; рез. англ.)

Наличие максимума на кривой зависимости сопротивления разрыву резин из НК от степени вулканизации, определяемой числом поперечных связей. объясняется тем, что на первой стадии увеличение густоты пространственной

XUM

сетки влияет на прочность благоприятно, поскольку увеличивается кол-во цепей, эффективно сопротивляющихся деформирующей силе. Сгущение сетки затрудняет ориентацию и кристаллизацию, что приводит к уменьшению сопротивления разрыву. Таким образом, максимум по прочности объясняется без привлечения представлений о молекулярной деструкции. Максим. прочность ($CP_{макс}$) достигается при некотором критич. значении густоты сетки, определяемом числом поперечных связей $\nu_{макс}$. Полученное авторами ранее (J. Soc. Rub. Ind Japan, 1953, **26**, № 3) соотношение:

$$CP_{макс} = K/(N/M_0 - 2\sqrt{2N^2\beta/MM_0})$$

(где K — сопротивление разрыву образующих сетку молекулярных цепей, M_0 — мол. вес. изопрена, M — мол. вес. исходного сырого каучука, β — кол-во мономерных единиц (изопрена), кристаллизация которых исключается при образовании одной поперечной связи) использовано для определения зависимости β от состава вулканизующей группы. Применение в качестве ускорителей смеси меркаптобензотиазола и дифенилгуанидина приводит к значению β, равному 5. Вулканизация с применением указанной смеси ограничивает кристаллизацию меньше, чем вулканизация с одним меркаптобензотиазолом, что объясняется с точки зрения влияния ускорителей на соотношение между содержанием связанной S и числом поперечных связей. М. Р.

79507. **Некоторые свойства и применение резины в отопительных и вентиляционных конструкциях. К о т т о н** (Some properties and applications of rubber in heating and ventilating design. C o t t o n F. H.), J. Instn Heat. and Ventilat. Engrs, 1955, **23**, October, 274—279 (англ.)

Кратко рассмотрены теплопроводность, электропроводность, эластичность, сопротивление истиранию, поглощение вибраций и звука, аутогезия, адгезия и хим. стойкость резин из НК и СК. М. Х.

79508. **Алкиламаты, как пластификаторы для эластомеров. К е м п б е л л** (Alkyl amates as plasticizers of elastomers. C a m p b e l l A r t h u r W i l l i a m), Industr. and Engng Chem., 1955, **47**, № 6, 1213—1216 (англ.)

Синтезирован и испытан в качестве пластификаторов (для НК, поливинилхлорида, GR-S и хайкара OR-15) ряд алкиламатов (А) — производных двухосновных органич. к-т, в которых одна карбоксильная группа этерифицирована, а другая переведена в N-замещ. амид. По пластицирующему действию (оцениваемому по изменению пластичности полимеров по Муни), они, как правило, превышают ди-2-этилгексилфталат и другие эфиры, применяемые в настоящее время в качестве мягчителей. Наилучшие результаты показали А на основе к-т, спиртов и аминов с длинными цепями. Резиновые смеси на основе бутадиен-нитрильного каучука обнаруживают в присутствии некоторых А преждевременную вулканизацию, что обусловлено наличием следов диамидов. По повышению морозостойкости полихлорвинила лучшие результаты получены с *н*-бутил-N, N-ди-*н*-бутилазеламатом. Влияние молекулярного строения на свойства А как мягчителей различно для разных каучуков. А. Л.

79509. **Применение жидких смол из скорлупы орехов анакардия. Э в а н с** (Applications of cashew nut shell liquid resins. E v a n s E. M.), Rubber and Plast. Age, 1955, **36**, № 5, 277—279, 281 (англ.)

Жидкие смолы (**I**), экстрагируемые при нагревании из скорлупы орехов тропич. дерева *Anacardium Occidentale*, состоят преимущественно из декарбоксилированной анакардовой к-ты (2-карбокси-3-пентадекадиенилфенола) и других близких по составу к-т, а также некоторого кол-ва кардола, главной составной частью которого является *м*-пентадекадиенилрезорцин. Так как в молекулах этих соединений содержатся фенольные группы и имеются ненасыщ. боковые цепи, то они легко полимеризуются при нагревании или реагируют с альдегидами, образуя жидкие или жесткие каучукоподобные продукты. В молекуле **I** и их производных имеется длинная углеродная цепь, обеспечивающая внутреннюю пластификацию продуктов конденсации с альдегидами, и, следовательно, их достаточную гибкость, очень хорошую растворимость, совместимость с другими смолами, термопластичность и гидрофобность. Продукты полимеризации и конденсации **I** с альдегидами применяют в произ-ве высококачественных тормозных лент для автомобилей, клеев для металлов, кислото- и щелочестойких покрытий хим. аппаратуры, нехрупких слоистых материалов, а также для усиления каучуков (особенно нитрильных) и повышения их сопротивления старению, хим. стойкости и маслостойкости. Они находят ограниченное применение в различных покрытиях, в качестве пластификаторов фенолформальдегидных смол и, в форме этиловых эфиров, служат пластификаторами для морозостойких резин. Ю. Д.

79510. **Новый критерий для определения скорости старения резины. К а с э** (ゴム老化度測定の規準のとり方について. 加瀬滋男), 應用物理, Оё буцури, J. Appl. Phys. Japan, 1955, **24**, № 4, 151—154 (япон.; рез. англ.)

Для улучшения метода обработки данных испытания на старение применена теория конечного частного. Принимается, что сопротивление разрыву резины описывается двойным экспоненциальным распределением. Наиболее разумную меру скорости старения дает арифметич. среднее из частных пар произвольных значений сопротивления разрыву после и до старения. М. Х.

79511. **Контроль и регулирование температуры резины при смешении на вальцах. Р о т, Д е к к е р, С т и л е р** (Temperature control during mixing of rubber compounds. R o t h F r a n k L., D e c k e r G e o r g e E., S t i e h l e r R o b e r t D.), Rubber World, 1955, **132**, № 4, 482—486 (англ.)

В Национальном бюро стандартов США сконструированы лабор. вальцы (с размером валков 6 × 12 дюймов), позволяющие автоматически поддерживать т-ру поверхности валков около заданного значения с точностью 3—4° во время всего процесса смешения. Валки имеют 12 продольных каналов, диам. 9,4 *мм*, расположенных по окружности, отстоящей на 15,5 *мм* от наружной поверхности валка, и центральный канал на его оси, связанный с периферич. радиальными канавками. По этой системе каналов циркулирует теплоноситель. Приспособление для измерения и контроля т-ры состоит из термопары, расположенной в одном из периферич. каналов, на расстоянии 4 *мм* от поверхности валка, коллекторного устройства и скользящих контактов, термографа и автоматически действующего мембранного клапана, управляющего подачей и нагревом теплоносителя. Применение таких вальцев значительно улучшает контроль смешения и качество смесей и вулканизатов. Е. В.

79512. **Предварительная обработка корда в производстве автомобильных шин. Ш т р а у б** (Gewebevorbereitung für die Herstellung von Kraftfahrzeugreifen. S t r a u b W i l h e l m), Gummi und Asbest, 1956, **9**, № 4, 163—164, 166 (нем.)

Описаны принципиальная схема и устройство пропиточного агрегата с электрич. схемой питания моторов и автоматич. регулирования, работающего в комплексе с обкладочным каландром, питание моторов осуществляется постоянным током по схеме Леонарда (мотор-генератор). Е. В.

79513. **Испытание шин при низких температурах. Б а н т о н, Д а н д а р о** (Low-temperature evaluation of tires. B a n t o n C. W., J r, D a n d a r e a u C. F., J r), Rubber World, 1955, **132**, № 6, 758—761 (англ.)

Массивные и различные пневматич. шины (Ш) испытывались на стенде при т-рах до —75°. Ш замораживалась под нагрузкой 3—672 час. и затем обкатывалась на глад-

ком барабане или барабане с клицами до исчезновения с поверхности Ш (из-за ее разогревания) плоской вмятины. Максим. скорость обкатки при —55° была 20 *км/час*, а при —40° 65 *км/час*. Одновременно проводились испытания вырезанных из Ш образцов на хрупкость и свободное сокращение. Массивные Ш, изготовленные из пластифицированного каучука GR-S низкотемпературной полимеризации с т-рой хрупкости — 60—67°, при обкатке при —52° оказывались более стойкими против разрушения, чем Ш, изготовленные из GR-S высокотемпературной полимеризации с т-рой хрупкости — 40—43°. Камеры из бутилкаучука при обкатке со скоростью 65 *км/час* при —40° быстро разрушались вследствие изломов, которые появлялись быстрее, если внутреннее давление понижалось. При —55° камеры из бутилкаучука были гибки, однако обладали низкой ударной прочностью. Увеличение толщины стенок и эластичности каучука за счет пластификации способствовало повышению работоспособности камер. Пневматич. Ш обкатывались при —55° со скоростью 20 *км/час*. Пассажирские Ш с вискозным кордом при —55°. оказывались более выносливыми, чем с хлопковым кордом. При —18° Ш с хлопковым кордом имели бóльшую работоспособность, чем Ш с вискозным кордом. Сопротивление качению у замороженных Ш в начале обкатки оказалось в несколько раз больше, чем у незамороженных (вследствие понижения внутреннего давления от охлаждения). Длительная обкатка (до 35 мин.) увеличивала внутреннее давление и уменьшала сопротивление качению до нормального значения. Понижение т-ры хрупкости Ш из GR-S приводило к увеличению их работоспособности. Полное размягчение таких Ш достигалось за 14 мин. обкатки. Спец. «арктические» Ш в аналогичных условиях обкатки размягчались за 3 мин. Тяжелая Ш из НК повышенной проходимости, охлаждавшаяся 30 дней при —25° (т-ра максим. скорости кристаллизации НК), размягчалась за 14 мин. 2-часовая обкатка при —55° повышала т-ру внутри этой шины до 0°. Камеры, массивные и пневматич. Ш, пригодные для эксплуатации при низких т-рах, могут быть изготовлены из обычных серийных каучуков и других материалов, применяемых при произ-ве Ш. М. Х.

79514. Теоретические и практические вопросы производства ячеистых и пористых эластомеров. I. Руцинский, Кшивицкий (Teoretyczne i praktyczne zagadnienia produkczji komórkowych i porowatych elastomerów. I. Rucinski Jerzy, Krzywicki Janusz), Przegl. skórzany, 1955, **10**, № 8, 173—176 (польск.)

Обзор произ-ва резиновых и полихлорвиниловых губок. Классификация губчатых полимеров. В. Л.

79515. Резиновая тара. Паттерсон (Rubber containers. Patterson P. D.), Corros. Prevent. and Control, 1955, **2**, № 9, 34—36 (англ.)

Резиновая тара, изготовленная из смесей каучука с фенольными смолами, обладает высокой прочностью, хорошо противостоит ударам, износу, не корродирует, удобна при транспортировке и пр. Стоимость ее несколько выше металлической, однако это перекрывается ее преимуществами и более продолжительным сроком службы. М. Х.

79516. Улучшенный стандартный пластометр. Николинский (Подобрен стандартен пластометър. Николински П. Др.), Изв. Хим. ин-т Българ. АН, 1955, **3**, 223—236 (болг.; рез. русс., нем.)

Осуществлено усовершенствование конструкции тандартного пластометра. Вместо всего прибора термостатируются только испытываемые образцы. Применение балансировочной измерительной системы позволило измерять высоту образцов в термостате всегда при одной и той же т-ре, при этом уменьшена возможность произвольных деформаций, связанных с операциями измерения. Приведены схемы и фотографии усовершенствованного пластометра, а также сравнительные данные по пластичности смесей и каучуков, измеренной на усовершенствованном пластометре и на других приборах. М. Х.

79517. Метод определения пластичности каучука путем деформации растяжения. Николинский (Метод за определяне пластичността на каучука чрез деформация при опън. Николински), Изв. Хим. ин-т Българ. АН, 1955, **3**, 237—254 (болг.; рез. русс., нем.)

Прессованные при 70° полоски каучука или резиновой смеси длиной ~140 *мм* (рабочий участок 100 *мм*), шириной 10 *мм*, и толщиной 2 *мм* растягиваются с помощью чувствительного динамометра со скоростью 4 *мм/сек* до заданного удлинения или до заданной силы. Образец растягивается до длины $l_1 = 200$ *мм*, выдерживается 3 мин. в растянутом состоянии и после 3 мин. свободного сокращения измеряется длина l_2. Твердость по Дефо определяется силой, необходимой для растяжения образца на 100%. Пластичность определяется из опытов на растяжение до заданной силы и рассчитывается по ф-ле $p = (l_2 - l_0)/(l_0 + l_1)$. Могут быть вычислены также эластичность и пластичность по Дефо и др. Метод дает результаты, близкие к полученным другими методами. Метод позволяет вести испытания в условиях, отвечающих большому числу производственных операций. М. Х.

79518. Релаксометр лаборатории материалов Морского министерства США. Эллер, Чаттен (Material laboratory compression stress relaxation apparatus. Eller S. A., Chatten C. K.), Rubber World, 1955, **132**, № 4, 478—481, 486 (англ.)

Описан прибор для измерения релаксации напряжения сжатия. Прибор отличается применением электрич. сигнализационной системы для поддержания равновесия между деформирующей внешней нагрузкой и напряжением в образце (возвращающей силой) в условиях фиксированной деформации сжатия. Испытывались образцы резин из НК и GR-S. Образец (высотой 12,7 *мм* и диам. 28,6 *мм*) медленно сжимался со скоростью 1,25 *мм/мин*, до деформации 20%. После 10-минутной выдержки определялась возвращающая сила, которая принималась равной миним. внешней нагрузке, вызывающей нарушение электрич. контакта между сжимающим приспособлением и одной из частей фиксирующего деформацию устройства. После этого образец выдерживался 1 час при ~20°, а затем старился в печи Гира 46 час. при 90° и остывал 5 час. Снова измерялись возвращающая сила и остаточная деформация. Релаксация напряжения для НК составляла 38,3%, остаточная деформация 36%, для GR-S, соответственно, 67,8 и 70%. Прибор дает хорошую воспроизводимость. Е. В.

79519. Контроль качества исполнения лабораторных испытаний. Мартин (Controlling quality of compounding laboratory results. Martin B. J. A.), Trans. and Proc. Instn. Rubber Ind., 1954, **30**, № 3, 57—68 (англ.)

Для контроля лабор. операций смещения, вулканизации, испытания на различных приборах и подсчета результатов, а также для оценки погрешностей, вносимых в тот или иной показатель указанными операциями, использована система статистич. качеств. контрольных диаграмм. Еженедельно изготовлялась протекторная смесь в одно и то же время и одним и тем же оператором в кол-ве двух бетчей. Вулканизация проводилась в одних и тех же формах, а различные контрольные испытания сырых смесей и вулканизованных резин осуществлялись по возможности одновременно и в одинаковых условиях. Для каждого вида испытаний имелась своя диаграмма, на которой в еженедельной последовательности в течение более 120 недель отмечались среднее из двух бетчей значение того или иного показателя (СЗ) и разность между показателями одного и другого бетча (Р). Различие между СЗ определяет погрешности различных опытов или групп опытов в течение продолжительного времени. Р характеризует погрешности в операциях в ходе одного опыта (различие между бетчами и другие кратковременные погрешности). Применение такой

системы дает возможность судить о качестве работы, выяснить причины отклонений, связанные с изменением материалов, дефектами работы испытательных машин, неточностями в операциях рабочего персонала и пр. и уменьшает ошибки и всякого рода погрешности. М. Х.

79520. Номограммы для определения прочности резин. К а с е (Nomcgraphs for evaluation of tensile data of rubber. K a s e S h i g e o), Canad. J. Technol., 1955, **33**, № 6, 409—412 (англ.)

Приведены номограммы для определения среднего сопротивления разрыву (СР) резин из данных испытаний пяти образцов. Номограммы даются без детального обсуждения и основаны на представлении о прочности резин как статистической характеристике, подчиняющейся двойному экспоненциальному распределению. Поскольку распределение является несимметричным, то среднее СР, определенное по моде, медиане или как среднее арифметическое, в каждом случае имеет разные значения. Указывается способ построения всех трех номограмм по приведенным таблицам координат и дается пример определения средней СР по этим номограммам. Различие между определенными значениями СР не превышает 5%. М. Х.

79521 П. Фенолсульфиды в качестве стопперов полимеризации. Д а н б р у к, Б е б б, С т р и т (Phenol sulfides as shortstops. D u n b r o o k R a y m o n d F., B e b b R o b e r t L., S t r e e t J o h n N.) [The Firestone Tire & Rubber Co.]. Канад. пат. 508797, 4.01.55

Для обрыва процесса эмульсионной полимеризации конъюгированных диолефинов, а также смесей бутадиена со стиролом (при произ-ве СК) вводят небольшие кол-ва фенолсульфида, дифенолсульфида, *п-трет*-амилфенолсульфида или ди-3-метил-4,6-ди-*трет*-бутилфенолсульфида. А. Л.

79522 П. Синтез каучуков эмульсионной полимеризацией в присутствии альдегид- или кетонсульфоксилата. Б р а у н (Synthetic rubber emulsion polymerizations in the presence of an aldehvde or ketone sulfoxylate. B r o w n R o b e r t W.) [United States Rubber Co.]. Пат. США 2716107, 24.08.55

Бутадиен или его смеси с соединениями, содержащими одну группу $CH_2{=}C{<}$, полимеризуют в эмульсии в присутствии органич. перекиси, соли Fe, соли щел. металла и этилендиаминтетрауксусной к-ты и 0,0002—0,02 *г-экв* альдегид- или кетонсульфоксилата (на 100 *г* мономеров). А. Л.

79523 П. Защитное покрытие для бескамерной шины. Б р а н д а у, Ш у ц (Tubeless tyre sealant coating. B r a n d a u K. W., S c h u t z J. M.) [Firestone Tire & Rubber Co.]. Англ. пат. 731214. 1.06.55 [Rubber J., 1955, **129**, № 8, 251 (англ.)]

Для уменьшения затвердевания и растрескивания герметизирующих слоев (ГС) воздухонаполненных изделий, особенно бескамерных шин, при эксплуатации на него наносится резиновое покрытие из материала, совместимого с ГС. В случае шин, камер и других изделий резиновое покрытие может быть нанесено в виде клея после вулканизации. После вулканизации бескамерная шина приводится в положение, удобное для радиальной обработки покрытия, на которое наносится клей. П р и м е р: (в случае НК) НК 100, ZnO 5, S 0,5, $CaCO_3$ 20, мягчитель 5,25, борная к-та 0,5, ускоритель 1,5. Требуемая вязкость регулируется кол-вом бензина. Нанесенный клей высушивается до получения мягкого защитного покрытия. М. Х.

См. также: Латекс 77793, 79339; р-ция с O_3 78354; окисление 78355, 79538. Силиконовый каучук 79552, 79553. Хайпалон 79538. Полиизобутилен 79539. Полиизоцианаты 79546, 79547. Переход второго рода в натуральном каучуке 78322. Смеси с пластмассами 79529. Ускорители 78542. Противостаритель 79263. Применение искусств. волокна 79792.

СИНТЕТИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ. ПЛАСТМАССЫ

79524. Синтетические термопластические смолы. Н е д е (Les résines synthétiques thermoplastiques. N e d e y G.), Ingrs et techniciens, 1953, № 61, 57, 59, 61 (франц.)

Рассмотрены методы получения, свойства и применение полиэтилена, кумароновых и кумарониндендовых смол, производных каучука (хлорированного, окисленного и циклизованного). Часть I см. РЖХим, 1955, 1302. Л. П.

79525. Усовершенствования в технологии пластических масс. С и н т о н (Improvements in plastics technology. S i n t o n J. S.), Engnr. and Foundryman, 1954, **19**, № 8, 59—62 (англ.)

Описаны новые улучшенные типы некототрых пластиков, выпускаемых в США и Европе. Сополимеры стирола с бутадиеном и акрилонитрилом, выпускаемые под маркой «Kralastic», совмещают в себе эластичность и жесткость. Они легко перерабатываются и обладают высокой хим. и термостойкостью. Описано также применение полистирола с различным. мол. весом., пенополистирола, материалов из виниловых пластиков и новых пластификатоорв. Т. Ф.

79526. Производство смол и пресспорошков. Т о м с о н (Manufacture of resins and moulding powders. T h o m s o n A. G.), Chem. Age, 1955, **73** № 1903, 1405—1410 (англ.)

Описан з-д фирмы «British Resin Products Ltd», производящий спирто- и маслорастворимые смолы, термореактивные и термопластичные пресспорошки. В. Г.

79527. Новые высокополимеры в США. М а р к (Neuartige Hochpolymere in Amerika. M a r k H.), Kunststoffe, 1954, **44**, № 12, 541—542 (нем.)

Кратко рассмотрено получение смол из $P(CH_2OH)_4Cl$ (получается из PH_3 и CH_2O в среде HCl), который вводят в соконденсацию с фенолами, мочевиной. Образующиеся продукты обладают огнестойкостью. Описано получение полимеров из высокофторированных алкилакрилатов, а также основные закономерности образования и свойства блок-сополимеров. Кратко изложены результаты работ по облучению пластиков γ-лучами и частицами с высокой энергией. И. Р.

79528. Пластмассы, выпускаемые фирмой BASF. Синтетические смолы в виде дисперсий и растворов. С о я м а (BASF のプラスチックス. 分散剤および溶液. 曾山進), プラスチックス, Пурасутиккусу, Japan Plastics, 1956, **7**, № 3, 23—26 (япон.).

Краткая характеристика выпускаемых фирмой BASF синтетич. смол., изготовляемых в виде дисперсий и растворов. В. И.

79529. Каучукоподобные пластические массы. Щ а с т н ы й (Weichgummiähnliche Kunststoffe. S t a s t n y F r i t z), Gummi und Asbest, 1954, **7**, № 3, 122—123, 125—129; № 4, 179—181; № 6, 296—301; № 7, 335—336; № 8, 392—396; 1955, **8**, № 4, 182 (нем.)

Описано общее состояние произ-ва эластичных пластиков в ФРГ и подробно рассмотрены методы переработки и области применения отдельных классов полимерных соединений. Часть I. Поливинилхлорид, поливинилиденхлорид и полиизобутилен. Часть 2. Полиэтилен, полистирол. Часть 3. Полиакриловые и полиметакриловые смолы и их сополимеры; новые смолы в лакокрасочной пром-сти; полиуретановые смолы; поливинилацетат, полиэфиры и кремнийорганические полимеры. Описаны также свойства смесей каучуков с пластич. материалами — поливинилхлоридом и полиизобутиленом. Часть 4. Свойства смесей каучуков с полиэтиленом, полистиролом, полиакрилатами, полиметакрилатами и поливинилацетатом. Приведены составы и механич. свойства некоторых композиций каучуков с полистиролом. Часть 5. Приведены свойства пенопластич. материалов и поропластов на основе эластичных пластиков — поливинилхлорида, полиуретанов, полиэтилена, полистирола и других полимеров. Описано приме-

нение пластич. масс как вспомогательных материалов при переработке и применении каучука. Часть 6. Использование полиорганосилоксановых смазок при прессовании резины и жесткого поливинилхлорида как прокладочного материала. М. М.

79530. **Проект норм DIN 7708 на пластмассы. Формовочные массы. Поливинилхлорид жесткий.** — (Plaste (Kunststoffe). Formmassen. Polyvinylchlorid (PVC) — Formmassen für Hartverarbeitung. Typentafel. DIN 7708.—), Kunststoffe, 1954, **44**, № 8,350—352 (нем.)

Проект норм DIN 7708 на эмульсионный поливинилхлорид для переработки без пластификаторов. Регламентируются следующие показатели: термостабильность $\geqslant 45$ мин. при нагревании образца при $170 \pm 0{,}5°$ с улавливанием паров 0,1 н. $AgNO_3$; содержание щелочи в пересчете на $NaOH \leqslant 0{,}4\%$; константа Фикенчера 60—70; сопротивление разрыву $\geqslant 450$ *кГ/см²*; уд. ударная вязкость надрезанных образцов $\geqslant 10$ *кГ/см²*, теплостойкость по Вика $\geqslant 80°$ (по Мартенсу 65°), уд. сопротивление $\geqslant 10^{14}$ *ом см*; водопоглощаемость $\leqslant 60$ *мг*. Приведены методики определений термостабильности, содержания щелочи и константы Фикенчера. И. Р.

79531. **Пояснения к нормам DIN 7708, лист 6. К р а у з е** (Erläuterungen zu DIN 7708 Blatt 6. K r a u s e A.), Kunststoffe, 1954, **44**, № 8, 352 (нем.)

Пояснения к проекту норм DIN 7708, содержащие описание методик определения водопоглощаемости, изготовления образцов для определения физ.-мех. свойств, и мотивировку выбора отдельных методов. Проект норм см. пред. реф. И. Р.

79532. **Проект норм DIN 7708 на пластмассы. Ацетобутират целлюлозы для литья под давлением.**— (Plaste (Kunststoffe) Formmassen. Celluloseacetobutyrat (CAB)—Spritzgußmassen. Typentafel. DIN 7708.—), Kunststoffe, 1954, **44**, № 8, 353—354 (нем.)

Приведены три типа литьевых масс (P 411, P 412, P 413), для которых соответственно регламентируются следующие показатели: сопротивление изгибу при 20° (*кГ/см²*): $\geqslant 550$; $\geqslant 500$; $\geqslant 450$; уд. ударная вязкость при 20° (*кГсм/см²*): $\geqslant 90$; $\geqslant 80$; $\geqslant 70$; то же при —40° (*кГсм/см²*) $\geqslant 18$; $\geqslant 15$; $\geqslant 12$; уд. ударная вязкость образцов с надрезом при 20° (*кГсм/см²*): $\geqslant 2{,}5$; $\geqslant 4$; $\geqslant 10$; то же при —40° (*кГсм/см²*): $\geqslant 1{,}3$; $\geqslant 1{,}6$; $\geqslant 1{,}9$; теплостойкость по Вику: $\geqslant 100°$; $\geqslant 85°$; $\geqslant 70°$; водопоглощаемость относительно воздушно-сухого состояния (*мг*): $\leqslant 80$; $\leqslant 75$; $\leqslant 55$; потери в весе при выдерживании в воде (*мг*): $\leqslant 7$; $\leqslant 15$; $\leqslant 25$; потери в весе при 80°(%): $\leqslant 0{,}5$; $\leqslant 1{,}2$; $\leqslant 3{,}5$. Приведены методики определения отдельных показателей. И. Р.

79533. **Пояснения к нормам DIN 7708. Х о ф м е й е р, Р ё м** (Erläuterungen zu DIN 7708 Blatt 7. H o f m e i e r H., R ö h m W.), Kunststoffe, 1954, **44**, № 8, 355 (нем.)

Пояснения к проекту норм DIN 7708 (ацетобутират целлюлозы для литья под давлением). Мотивировка выбора показателей, включенных в нормы. Нормы DIN 7708 см. пред. реф. И. Р.

79534. **Проект норм DIN 53381, июль 1955, на испытание пленок из пластмасс. Определение склонности к отщеплению хлористого водорода из пленок на основе поливинилхлорида.**— (Prüfung von Kunststoff-Folien. Bestimmung der Neigung zur Chlorwasserstoffabspaltung von Vinylchloridpolymerisat-Folien. Normen-Entwurf, Juli, 1955, DIN 53381. Erläuterungen von Krause A.), Kunststoffe 1955, **45**, № 8, 347—348 (нем.)

Проект норм DIN 53381 на определение термостойкости поливинилхлоридных пленок с применением индикаторной бумажки дает более надежные результаты, чем способ с $AgNO_3$. 1 *г* (± 10 *мг*) пробы помещают в стандартную пробирку, закрываемую пробкой с прорезью, через которую вводят универсальную индикаторную бумажку (pH 1—11), свешивающуюся внутрь пробирки на 20 *мм*. Пробирку помещают в масляную баню ($170 \pm 0{,}5°$) на глубину 30 *см*. Время до появления окрашивания бумажки, соответствующего $pH < 7$, характеризует термостойкость пленки. Л. П.

79535. **Замечания к нормам DIN 53381, июль 1955, на испытание пленок из пластмасс. Определение склонности к отщеплению хлористого водорода из пленок на основе поливинилхлорида.** — (Prüfung von Kunststoff-Folien. Zu DIN 53381 Bestimmung der Neigung zur Chlorwasserstoffabspaltung von Vinylchloridpolymerisat - Folien (Entwurf Juli 1955). Kautschuk und Gummi, 1955, **8**, № 10, 256 (нем.)

См. пред. реф.

79536. **Критический очерк аналитического определения гексаметилентетрамина в промышленных фенопластах. А м а р, Ж а к к е** (Étude critique du dosage de l'hexaméthylène-tétramine dans les phénoplastes industriels. H a m a r d P., J a c q u e L.), Chimie et industrie, 1954, **71**, № 5, 915—918 (франц.)

Определение содержания гексаметилентетрамина (**I**) в пресспорошках и изделиях титрованием водн. вытяжки 0,1 н. H_2SO_4 в присутствии метилоранжа дает повышенное содержание азота по сравнению с методом Кьельдаля. Причиной ошибки является наличие в водн. вытяжке основных в-в типа аминов, получающихся при взаимодействии **I** с фенолами. Для получения более точных результатов предлагается определять содержание азота (в пересчете на NH_3) в аликвотной части водн. вытяжки (экстракция 3 часа при $\sim 20°$; полумикрометод Кьельдаля или титрование) и содержание азота в остатке после экстракции (полумикрометодом Кьельдаля). Сумма полученных значений хорошо сходится с общим содержанием азота в продукте, определяемым по Кьельдалю. Н. А.

79537. **Эмульсионная полимеризация при непрерывном введении реагентов. Получение в лабораторном масштабе латекса с высоким содержанием сухого остатка. Ф р а м, С т ю а р т, Ш л я х т у н** (Emulsion polymerization by continuous feed of reactants. Laboratory scale production of high solids latex. F r a m P a u l, S t e w a r t G r a h a m T., S z l a c h t u n A n d r e w J.), Industr. and Engng Chem., 1955, **47**, № 5, 1000—1005 (англ.)

Одно из преимуществ полунепрерывного способа полимеризации (непрерывное введение мономеров в водн. фазу, находящуюся в реакторе) — более легкий контроль т-ры, что особенно важно при сильно экзотермич. процессе. На примере сополимеризации бутилакрилата (**I**) с акрилонитрилом (**II**) показана принципиальная возможность применения в лабор. масштабе полунепрерывного процесса, который особенно пригоден для изготовления высококонцентрированных латексов. Приведены рецептуры, условия полимеризации и свойства сополимера, полученного полунепрерывным методом при весовом соотношении **I** : **II** = =70 : 30. Этот метод дает сополимеры более однородные по составу, чем те, которые получаются при периодич. методе, однако результаты исследований свойств полимеров не дают возможности сделать окончательные выводы об однородности сополимеров, полученных различными способами. Полунепрерывный способ показал определенные преимущества по равномерности хода процесса и более высокой скорости р-ции. Были исследованы условия полимеризации для получения сополимеров близкого мол. веса полунепрерывным и периодич. методами. Описана лабор. установка для получения сополимеров полунепрерывным методом и аппаратура для контроля температуры. С. Ш.

79538. **Новые данные о гипалоне. С в ё р д** (Nya erfarenheter om hypalon. S w ä r d G u n n a r), Plastvärlden, 1954, **4**, № 19, 350—353 (швед.)

Гипалон (хлорсульфированный полиэтилен) — эластомер, который повышает стойкость НК и СК к окислению, а также термостойкость неопрена. Из гипалона можно изготавливать изделия методом литья под давлением. Р-ры гипалона в ксилоле, содержащие малеинат Pb, можно применять для нанесения антикоррозийных покрытий, стой-

XUM

ких к действию 30%-ной H_2CrO_4, 85%-ной H_3PO_4, 50%-ной H_2SO_4, 20%-ного NaClO и 50%-ного NaOH. Гипалон наносят также на ткани из хлопчатобумажных и синтетич. волокон; образцы хлопчатобумажной ткани, покрытой гипалоном, после трехлетней атмосферной экспозиции во Флориде оказались в хорошем состоянии. Л. П.

79539. **Нефть — первичное сырье для органической химии. Боден** (Le pétrole matière première de la chimie organique. Baudin Jacques), Techn. et applic. pétrole, 1955, **10**, № 108, 3596—3598 (франц.)

Физические свойства и области применения полиизобутилена зависят от его мол. веса: низкомолекулярные полимеры — твердые смолы, высокомолекулярные — каучукоподобны и используются в произ-ве автопокрышек, электрокабелей, в бумажной пром-сти, для изготовления тары под коррозионно-агрессивные жидкости. Применение полиэтилена (политена) основано на его высоких диэлектрич. свойствах и на стойкости к действию водяного пара и хим. реагентов. В последнее время расширяется его применение для изготовления различных сосудов и труб. См. РЖХим, 1956, 59592. С. Г.

79540. **Текучесть пластизолей из поливинилхлорида. Северс, Остин** (Flow properties of vinyl chloride resin plastisols. Severs E. T., Austin J. M.), Industr. and Engng Chem., 1954, **46**, № 11, 2369—2375 (англ.)

Описана конструкция вискозиметра для определения текучести пластизолей из поливинилхлорида и приведены данные, характеризующие вязкость композиций с различными пластификаторами. Н. А.

79541. **Органозоли — пластизоли и пластигели. Получение, свойства и применение. Бедюно** (Organosols—plastisols et plastigels. Préparation — propriétés et emplois. Beduneau H.), Rev. prod. chim., 1954, **57**, № 1197, 24—28; № 1198, 69—73 (франц.)

Описаны методы переработки пластизолей, оптимальные условия желатинизации, методы нанесения пластизолей на непористые материалы и ткани, а также способы получения формованных изделий окунанием или литьем. Описаны различные применения пластизолей для изготовления пленок, пенопластов, звукоизоляции, амортизаторов и форм для литьевых смол. Рассмотрена роль отдельных компонентов, входящих в состав композиции. Приведены примеры использования пластигелей, получаемых добавлением загустителей, напр. металлич. мыл, к пластизолям. Начало см. РЖХим, 1955, 56791 Л. П.

79542. **Вопросы технического применения новых типов поливинилхлорида, не содержащих эмульгаторов и электролитов. Клейн** (Anwendungstechnische Betrachtungen über neue emulgator- und elektrolytfreie Polyvinylchlorid - Typen. Klein W.), Kunststoffe, 1954, **44**, № 11, 498—503 (нем.)

Поливинилхлорид (ПВХ) получают полимеризацией в эмульсии или в суспензии. Преимущество последнего способа — отсутствие эмульгаторов и электролитов в материале. Однако до сих пор при полимеризации в суспензии получались более высокомолекулярные продукты с константой Фикенчера (K_w) 70—80. В настоящее время в результате применения спец. активаторов при полимеризации в суспензии удается получать ПВХ с K_w 55,60 и 65. Этот продукт (ПВХ - С) обладает большей термич. стабильностью и лучшими электроизолирующими свойствами, чем эмульсионный ПВХ (ПВХ - Э). При переработке хорошо стабилизированного ПВХ - С в шнековом прессе т-ра у выхода из пресса может быть повышена до 200°. В качестве стабилизаторов рекомендуются оловоорганич. соединения и стеараты металлов. Важнейшая область применения ПВХ - С - изоляция кабелей. Состав кабельного пластиката: 63—75% ПВХ-С и 37—25% пластификатора. Из пластифицированного ПВХ - С переработкой на каландрах можно получать прозрачный листовой материал. Непластифицированный ПВХ-С, по сравнению с ПВХ-Э, кроме повышенных электрич. характеристик, имеет несколько более высокую механич. прочность и лучшую хим. стойкость. Для переработки на шнековых прессах и каландрах рекомендуется ПВХ-С с K_w—65. Из непластифицированного ПВХ-С можно изготавливать трубы и профильные материалы, прозрачные листы и плиты, а также различные изделия методом литья под давлением. Кроме того, листовые материалы и различные полые изделия можно также получать методом выдувания. С. Ш.

79543. **Изучение продуктов винилирования. Часть III. Получение сополимеров *н*-винилбутилового эфира и акрилонитрила. Аритоми, Хата** (アセチレンによる加壓ビニル化反應生成物に關する研究.第3報.n-ブチルビニルエーテルとアクリロニトリルとの共重合, 有富勇美, 秦弘), 高分子化學, Кобунси кагаку, Chem. High Polymers, 1953, **10**, 104, 540—543 (япон.)

Изучалась эмульсионная сополимеризация акрилонитрила и *н*-винилбутилового эфира. В качестве инициатора применялась перекись бензоила или перекись водорода. Р-цию проводили при 70° и начальном pH 7,0. Скорость и степень полимеризации, а также выход полимера уменьшались при увеличении кол-ва винилбутилового эфира. Результаты опытов приведены в таблицах. В. И.

79544. **Литьевые смолы и их переработка. Бернхард** (Giessharze und ihre Verarbeitung. Bernhard Paul), Techn. Rundschau, 1955, **47**, № 46, 25, 27, 29, 31 (нем.)

Описана технология литья эпоксидных смол (ЭС). ЭС размягчаются при 50—60° и переходят в жидкое состояние при 120—130°. Плавление ЭС производят при 130—140°. На 10 ч. ЭС прибавляют 3 ч. отвердителя, после растворения которого ЭС отливают в формы из различных металлов при 125—130°. Отверждение должно происходить без выделения летучих; т-ра отверждения составляет 100—200°, а усадка при охлаждении 0,5—2,3%. ЭС для литья применяют в чистом виде и с наполнителями (до 250% от веса смолы) — кварцем, тальком, графитом. Наименьшая толщина изготовляемых из ЭС плит составляет 1 *мм*, а диаметр стержней ⩾3 *мм*. Формы для литья изготовляют из листового железа. Описана установка для литья ЭС под вакуумом (0,1—10 *мм* рт. ст.). Трубы из ЭС отливают центробежным способом при 200—240°. ЭС можно усиливать стеклотканями. ЭС, отверждаемые на холоду, применяют для изготовления инструмента, форм, моделей и т. д. Отверждение ЭС при 20° происходит в течение 24 час, но деталь готова к употреблению только после 6—8 дней. Описано изготовление набора инструмента для обработки жести. Приведены механич. и электрич. свойства литьевых ЭС. В. Г.

79545. **Термореактивные этеноидные смолы. Кларк, Фармер** (Thermosetting ethenoid resins. Clark K. A., Farmer S. N.), Industr. Chemist, 1954, **30**, № 355, 387—392 (англ.)

Описаны основные свойства термореактивных ненасыщ. полиэфирных смол, принципы их получения и применения для литьевых композиций, слоистых пластиков и пластиков с наполнителем из стекловолокна. Рассмотрены основные типы катализаторов и промоторов, применяемых для полимеризации смол, а также методы обработки стекла для повышения адгезии смолы. С. И.

79546. **Соединения полиэфиров и изоацианатов. Сигтерманс** (Polyester-isocyanaat-verbindingen. Sigtermans A. A. I.), Chem. courant., 1955, **54**, № 1751, 297 (голл.)

Эластомеры, получаемые при р-ции изоцианатов с полиэфирами из адипиновой к-ты и гликолей, обладают высокой стойкостью на износ; гарантированный пробег автошин из эластомеров этого типа составляет 150 000 *км*. Пенопласты на основе полиэфиров и изоцианатов с плотностью 25 *г/дм*^{3} имеют предел прочности на разрыв 7—35

кГ/см², водопоглощение (за 24 часа) 1% и теплопроводность 0,04 *ккал/час·м²/град·м*. Л. П.

79547. Эластомеры из изоцианатов. К е р ф и (Isocyanate elastomers. C u r p h e y E. G.), Brit. Plastics, 1954, **27**, №10, 407—409 (англ.)

Эластомеры из полиэфиров, содержащих изоцианаты, обладают высокой маслостойкостью и стойкостью на истирание. Термопластичные полиэфиры после обработки полифункциональными органич. изоцианатами или изотиоцианатами превращаются в эластичные или жесткие материалы. Ход р-ции зависит от природы концевых групп в молекуле полиэфира и характера изоцианата. Для обработки изоцианатами наиболее пригодны полиэфиры с гидроксильным числом 50—60 и кислотным числом <12. При изготовлении типичного полиэфира соотношение между двуосновной к-той и гликолем составляет 1 : 1,19; смесь нагревают при 130—160° до окончания выделения воды и затем при 200° и 20 *мм* рт. ст. в токе N_2 до образования вязкого сиропообразного или воскообразного продукта. На физ.-мех. свойства материала большое влияние оказывает природа применяемого гликоля и изоцианата. Для получения эластомера с хорошими механич. свойствами кол-во применяемого изоцианата должно быть ограниченным. Скорость р-ции изоцианатов с полиэфирами может регулироваться катализаторами. Для получения изделий методом центробежного литья применяют полимер с миним. вязкостью, методом прессования — с максим. и методами выдавливания и каландрирования — с промежуточной. Модифицированные изоцианатами полиэфиры применяются в сочетании с поливинилацеталями для произ-ва прокладок, манжет, шлангов, диафрагм для насосов. В сравнении с резиновыми изделиями они обладают лучшей газонепроницаемостью и стойкостью к растворителям. С. Ш.

79548. Аминопласты. Б у р ш т ы н (Aminoplasty. B u r z s t y n L.), Przegl. eketrotechn., 1955, **31**, № 10-11, 636—638 (польск.)

Приведены таблицы показателей мочевино- и меламиноформальдегидных прессматериалов, выпускаемых в Польше, а также параметры переработки аминопластов в изделия. Отмечено, что $\geqslant 40\%$ изделий, в том числе электротехнических, изготовляемых в настоящее время из фенопластов, могут быть успешно заменены на изделия из аминопластов. Л. П.

79549. Формовочные материалы из мочевинных смол и гипса. II. К у в а т а, Т а н и (尿素樹脂, 石膏硬化物. 第2報. 桑田勉, 谷敏行), 工業化學雜誌, Kogё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec., 1953, **56**, № 1, 40—42 (япон.)

Для изготовления формовочных материалов применялась смола, приготовленная конденсацией мочевины и фенола (вес. отношение 2 : 1) с формалином. Полученную смолу смешивали с гипсом и отверждали при 90°. Кол-во смолы в композиции составляло 30 вес. %, при этом предел прочности материала на сжатие составлял 257 *кГ/см²* и на растяжение 60 *кГ/см²*. Часть I. см. Kогё кагаку дзасси, 1951, **54**, 389. В. И.

79550. Детали для механического оборудования. Б о й е р, М а й е р с (Components for mechanical equipment. B o y e r J. R., M y e r s W. R.), Industr. and Engng Chem., 1955, **47**, № 7, 1324—1328 (англ.)

Описывается применение пластмасс для изготовления подшипников, шестерен, роликов, направляющих колец и уплотняющих элементов механич. оборудования. Подробно рассмотрено изготовление подшипников, шестерен из найлона и уплотняющих деталей из тефлона. Последний применяют для работы в агрессивных средах при т-рах от —60 до 300° в чистом виде или со стеклянным и асбестовым волокном в качестве наполнителя, который снижает хладотекучесть материала. Для снятия внутренних напряжений, появляющихся в процессе изготовления деталей, и стабильности их размеров рекомендуется последующий отпуск. Найлон нагревают в кипящей воде или масле, в зависимости от температурных условий работы детали; тефлон нагревают в течение 1 часа при 325—350°. Нагретые детали медленно охлаждают. Подшипники из найлона и тефлона могут работать с водяной смазкой. При конструировании деталей из найлона для работы во влажных условиях (напр., с водяной смазкой) следует учитывать гигроскопичность материала и давать соответствующий допуск или вырезать деталь из насыщ. водой материала. При изготовлении шестерен из найлона допустимый предел усталостной прочности составляет при 25° 210 *кГ/см²* и при 100° 140 *кГ/см²*. С. П.

79551. Шприц из найлона для подкожных инъекций. Л е ф о (La seringue hypodermique en nylon. L e f a u x R e n é), Prod. pharmac., 1955, **10**, № 10, 620—625 (франц.)

Описаны прочные, небьющиеся, стойкие к удару и изменениям т-ры и водонепроницаемые шприцы из найлона, применяемые для инъекций любых р-ров, независимо от природы р-рителя. Они легко очищаются мыльной водой или кипячением с 5%-ным р-ром соды; стерилизуются обычными классич. методами, включая автоклав при 120°. Ю. В.

79552. Силиконы. Б о м б и-Л ь о п и с (Siliconas. B o m b i L l o p i s J.), Ion, 1954, **14**, № 161, 707—712, 720 (исп.)

Обзор методов получения, свойств и применения кремнийорганич. полимеров: масел, смол, каучуков, смазок и пленкообразующих в-в. Начало см. РЖХим, 1955, 19781. Л. П.

79553. Полиорганосилоксаны (кремнийорганические масла, смолы и каучуки). С т е ф а н о в [Силикони (масла, изкуствени смоли и каучук от пясък). С т е ф а н о в С т е ф а н], Природа (София), 1955, **4**, № 5, 19—23 (болг.)

Приведен обзор методов получения и свойств полиорганосилоксанов. Л. П.

79554. Полиорганосилоксаны экономят средства. К р е й н (Silicones-savings. K r a n e W. G.), Canad. Bever. Rev., 1956, **26**, № 1, 22—25 (англ.)

Обработка полиорганосилоксанами стеклянной посуды, применяемой для упаковки пищевых продуктов, значительно улучшает ее качество. Для обработки посуду ополаскивают разб. р-ром (1 : 2000—4000) препарата Z-4141 и высушивают. Благодаря образованию поверхностной пленки из полиорганосилоксанов, обработанная поверхность стекла получает меньше микроскопических повреждений в сравнении с необработанной, благодаря чему бой посуды (бутылок) при мытье и разливе на поточных линиях значительно снижается (от 0,52% для необработанных до 0,037—0,001% для обработанных). Обработанная посуда обладает повышенной прочностью при испытании гидростатич. давлением (на 11—87% в сравнимых образцах), а также большей устойчивостью к удару и падению. А. Ж.

79555. Полиорганосилоксаны в производстве упаковки. Т и к о ц ц и (I siliconi nell'imballaggio. T i c o z z i R i c c a r d o), Imballagio, 1956, **7**, № 32, 2—5 (итал.)

Для обработки различной упаковки используют полиорганосилоксаны в виде водн. эмульсий. Эмульсия EF 4010 рекомендуется для обработки внутренней поверхности флаконов для лекарств или посуды с пищевыми продуктами. Обработка бумаги производится жидкостью DC 1107. Для закрепления пленки на поверхности бумаги последнюю нагревают при 120° в течение 30 сек. Стеклянную посуду нагревают в течение 15 мин. при 150°. Наружную поверхность посуды (бутылок) обрабатывают составом F4141. После обработки предмет необходимо высушить (24 часа при $\sim 20°$ или 10 мин. при 100°). Подобная обработка снижает загрязняемость упаковочной бумаги, уменьшает бой стеклянной тары и позволяет извлекать содержимое сосуда с меньшими потерями на стенках, что важно для точной дозировки лекарств. А. Ж.

XUM

79556. Синтез органических флуоресцирующих соединений. Часть XX. Синтез некоторых флуоресцирующих смол. Йосида, Иноуэ, Ода (有機螢光物質の合成に關する研究. 第20報. 二, 三の螢光樹脂の合成. 吉田善一, 井上茂樹, 小田良平), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1953, **56**, № 1, 44—45 (япон.)

Часть XIX см. Когё кагаку дзасси, 1952, **55**, 782—787. В. И.

79557. Пластификаторы. Суэрн (Plasticizers. Swern Daniel), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1954, **31**, № 11, 574—578 (англ.)

Описаны основные свойства и механизм действия пластификаторов, применяемых в произ-ве пластмасс. В последнее время, кроме обычных пластификаторов, в произ-ве поливинилхлорида применяют пластификаторы на основе растительных масел, являющиеся одновременно стабилизаторами и представляющие собой эпоксидированные масла. Эти в-ва получают действием надуксусной к-ты на масла, содержащие двойные связи. При дальнейшем действии CH_3COOH на эпоксидированные масла или на их жирные к-ты образуются ацетоксипроизводные (напр., диацетоксибутилстеарат), не являющиеся стабилизаторами, но являющиеся хорошими пластификаторами. Приведены данные по выпуску большинства типов пластификаторов 1952 г. в США. В. Г.

79558. Эфиры аконитовой и трикарбаллиловой кислот как пластификаторы винильных соединений. Робертс, Мартин, Мань, Мод (Aconitic and tricarballylic acid esters as vinyl plasticizers. Roberts E. J., Martin L. F., Magne Frank C., Mod Robert R.), Rubber World, 1954, **130**, № 6, 801—804 (англ.)

Описаны получение эфира аконитовой (**I**) и трикарбаллиловой (**II**) к-т: а) непосредственно этерификацией **I** с последующим гидрированием до трикарбаллилата в присутствии Pd и б) непосредственной этерификацией дикальций-магнийаконитата (**III**) (отход сахарной пром-сти). Получены три-2-этилгексилтрикарбаллит с выходом 96% (теор.) и т. кип. 181°/0,1 *мм* и три-*н*-бутилаконитат с выходом 82% (теор.) и т. кип. 126°/0,1 *мм*, а также смешанные эфиры с выходом 32% (теор.), т. кип. 174—176°/10 *мм*. Получен и охарактеризован по физ.-хим. свойствам ряд эфиров от пропилового до октилового, испытания которых для пластификации сополимера винилхлорида с винилацетатом (95 : 5) показали, что некоторые из этих эфиров могут заменить ди-2-этилгексилфталат. С. Ш.

79559. Водные числа пластификаторов для виниловых смол. Дейдон (Water tolerance values of vinyl plasticizers. Daidone Philip C.), Mod. Plast., 1955, **32**, № 8, 159, 160, 162 (англ.)

Для оценки степени гидрофобности пластификаторов предложено определять их водн. числа титрованием до помутнения р-ров 2,5 *г* пластификатора в 25,0 *мл* ацетона. У исследованных 50 типов пластификаторов уд. водн. числа (отнесенные к 1 *г* пластификатора) варьировали от 0,74 [глицерилтри(ацетоксистеарат)] до 8,78 (трибутоксиэтилфосфат). Пластификаторы с высокими уд. водн. числами лучше совмещаются с поливинилхлоридом. Л. П.

79560. Красители для пластмасс (Kleurstoffen voor kunststoffen. **M. M.**), Plastica, 1955, **8**, № 9, 482—484 (голл.)

Голландский з-д Ferro Enamels изготавливает минер. пигменты для эмалей, полный ассортимент которых насчитывает 6000 оттенков 28 основных цветов. Более 100 наименований этих пигментов имеют весьма тонкий помол (проходят через сито 325 меш) и применяются для окраски полистирола, полиэтилена, полиамидов, фторопластов и целлюлозных пластиков. Для окраски полиэфирных стеклопластиков разработано 25 видов красок в виде паст. Л. П.

79561. Сушка гигроскопичных пластмасс. Хас (Die Trocknung hygroskopischer Kunststoffe. Haas Heinz), Kunststoffe, 1955, **45**, № 10, 435—438 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Капролактам, ацетилцеллюлоза и другие гигроскопичные пластики сорбируют влагу посредством сольватации полярных групп и капиллярной конденсации в зависимости от парц. давления водяного пара. При прядении поликапролактама влажность материала должна быть $\leqslant$0,2%, а при литье под давлением $\leqslant$0,5%. Сушку материала необходимо производить в вакууме; остаточная влажность определяется по изотерме сорбции высушенного тела. Достижение меньшей конечной влажности возможно за счет повышения т-ры сушки, повышения вакуума или снижения парц. давления пара. Приведена схема вакуум-сушильной установки. В. Г.

79562. Эластомеры. Литьевые материалы. Феррари (Elastomerics. Casting plastics. Ferrari Edward), Mod. Plast., 1954, **32**, № 1A, 163—164 (англ.)

Кратко описан метод изготовления форм из поливинилхлоридного пластизоля для литья полиэфирных и фенольных смол. Л. П.

79563. Основные факторы, влияющие на процесс литья под давлением. Гаспар (Facteurs principaux intéressant le moulage par injection. Gaspar E.), Ind. plast. mod., 1953, **5**, № 7, 35—38 (франц.)

Приведена методика эксперим. исследования процессов нагнетания пластмассы через капилляр с осциллографич. регистрацией изменений давления; указано на влияние конфигурации литников и объяснены причины возникновения внутренних напряжений в отливках. Обращено внимание на значение контроля за т-рой прессформ. Дана характеристика отдельных стадий процесса литья под давлением пластмасс. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 59669. И. Р.

79564. Стеклопластики. Дюфло (Pour bien concevoir une pièce en stratifiés tissus de verre résines basse pression. Duflos J.), Ind. plast.mod., 1953, **5**, № 10, 22—25 (франц.)

Приведены сравнительные данные технологич. процессов при получении одинаковых изделий из дерева, металла и пластмасс (квалификация рабочей силы, требуемое оборудование, подготовительные операции, механич. обработка, окончательная отделка и др.) как в мелкосерийном, так и в массовом произ-ве. В отношении пластмасс эти данные указаны в зависимости от формовочного материала (армированный или неармированный), способа прессования (низкое или высокое давление) и характера изделий (сложной формы, листовые, трубчатые, крупногабаритные). Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 69903. С. И.

79565. Применение слоистых стеклопластиков на основе эпоксидных смол для изготовления штампов. Делмонт (Why epoxy resins for laminated tooling? Delmonte John), Mater. and Methods, 1954, **40**, № 2, 93—95 (англ.)

Слоистые стеклопластики на основе эпоксидных смол (ЭС) обладают малой усадкой и высокой прочностью, благодаря чему они могут с успехом применяться для изготовления штампов, которые подвергаются большим ударным нагрузкам и давлениям. Высокая адгезия ЭС к стеклоткани характеризуется прочностью стеклопластиков на сжатие вдоль слоев, достигающей 3500—4200 *кГ/см²*. Можно получать ЭС с различной степенью вязкости; обычно применяют ЭС с вязкостью 2000—4000 *спуаз*, но в отдельных случаях используют более вязкие смолы (20 000—40 000 *спуаз*). В последнее время удалось добиться значительного повышения стабильности ЭС, что позволяет сохранять их длительное время без охлаждения. Перед употреблением ЭС в них вводят отвердители (обычно полиамины). Время отверждения ЭС определяется соотношением смолы и отвердителя, конц-ией отвердителя и т-рой окружающей среды. При ~20° время отверждения ЭС составляет 20—45

ХИМ

мин.; процесс отверждения сопровождается выделением тепла, причем т-ра может повыситься до 177—204°. Физ.-мех. свойства стеклопластиков на основе ЭС, применяемых для изготовления штампов, следующие (при 21—24° в *кГ/см²*): сопротивление изгибу — 2590; после выдерживания в воде в течение 24 час. — 2450; модуль упругости при изгибе — $0{,}147 \cdot 10^6$, сопротивление разрыву — 2170; водопоглощение после 24 час. < 0,2 %; уд. в. 1,6 *г/см³*; содержание смолы 48—50%. Приведены кривые, характеризующие зависимость вязкости ЭС от т-ры, а также твердости стеклопластиков на основе ЭС от т-ры и времени. С. И.

79566. Обзор по армированным стеклопластикам. Смолы и технология. Паркин (Symposium on glass-fibre reinforced plastics Resins and techniques. Parkyn B.), Trans. and. J. Plast. Inst., 1954, **22**, № 48, 99—112 (англ.)

Подробно рассмотрены требования, предъявляемые к смолам для армированных стеклопластиков, способы изготовления изделий и области их применения. Несмотря на относительно высокую стоимость армированных стеклопластиков, их произ-во в США достигло 10 000 *т* в 1951 г., что составляет ~1 % от всего кол-ва Al, изготовленного в США. С. И.

79567. О применении конструкционных пластиков на нефтяных промыслах.— (Summary of data on use of structural plastic products in oil production. A status report of NACE technical committee T—1J on oilfield structural plastics.—), Corrosion, 1955, **11**, № 6, 59—69 (англ.)

Приведены результаты исследований свойств термопластич. и термореактивных пластиков применительно к условиям их работы в нефтяной пром-сти. На нефтяных промыслах испытывались трубопроводы из термопластичных материалов (сополимеров стирола, поливинилхлорида и ацетобутирата целлюлозы) общей протяженностью >33 *км*, а также трубопроводы из стеклопластиков на основе термореактивных (полиэфирных и эпоксидных) смол протяженностью >750 *м*. Кроме того, проводились испытания цистерн из стеклопластиков емк. 30 и 60 *м³*. После 2 лет службы цистерны из стеклопластиков на основе полиэфирных смол еще обнаруживали признаки ползучести, причем их объем изменялся до 0,152% вследствие разности т-р летом и зимой, а изменение объема цистерн из стеклопластиков на эпоксидных смолах составляло при тех же условиях ~0,10%. Эксплуатация труб из стеклопластиков, изготовленных способом центробежного литья, показала, что кол-во поврежденных трубопроводов составляло 57% и что эти трубы особенно сильно повреждаются при повышенных т-рах и давл. >7 *кГ/см²*. Срок службы этих труб составлял 6—16 месяцев. С. И.

79568. К вопросу о методе испытания на изгиб стеклянных лакотканей. Касимура (ワニスガラスクロスの柔軟性試験方法について. 樫村壽雄), 電氣試験所彙報, Дэнки сикэнсё ихо, Bull. Electrochem. Lab., 1954, **18**, № 7, 551—553, 556 (япон.; рез. англ.)

Приводятся метод испытания и результаты опытов по изучению сопротивления на изгиб стеклянных лакотканей в различных условиях. Автор исследовал эластичность стеклолакотканей при различных т-рах и в атмосфере с относительной влажностью от 50 до 80%. М. Г.

79569. Опыты по диффузии водяных паров через листы (пленки) целлофана и полиэтилена. Ван-Иттербек, Верхаген, Ван-Памел (Essais sur la diffusion de la vapeur d'eau à travers des feuilles de cellophane et de poly-ethylène. Van Iterbeek A., Verhaegen L., Van Paemel O.), Communs. Inst. internat. froid, 1953, avril, 203—213 (франц.)

79570. Пенопласты и их развитие. Зальцман (Schaumkunststoffe und ihre Entwicklung. Salzmann G.), Gummi und Asbest, 1955, **8**, № 7, 360, 362, 364—369; № 8, 426—431; № 9, 482—484 (нем.)

Способы произ-ва пено- и поропластов можно классифицировать следующим образом: 1) механич. вспенивание в присутствии пенообразователей, 2) удаление из формованных изделий легко растворяемых или разрушаемых органич. и неорганич. в-в, 3) введение органич. или неорганич. в-в, разлагающихся выделением газов при термообработке, 4) введение металлич. порошков (алюминия и магния) и органич. к-т с последующим выделением H_2, 5) увлажнение порошкообразных смол не растворяющими их низкокипящими жидкостями с последующей термообработкой в автоклаве, 6) введение инертных газов в смолы под давлением извне. Приведены методы регулирования величины и характера пор и описаны новые органич. порообразователи типа азодинитрилов, сульфогидразидов, карбонилазидов, динитрозопентаметилентетрамина и т. д. Рассмотрены способы вспенивания различных полимеров — ацетилцеллюлозы, конденсационных смол, виниловых пластиков, полиэфиров, полиуретанов, полиамидов, силоксанов. Приведены некоторые механич. свойства пенопластов. Отмечена стойкость ацетилцеллюлозы к действию термитов. М. М.

79571. Пороцелл — твердый пенопласт, производимый австрийской промышленностью пластмасс. Фитцек (Porozell — Hartschaum eine Bereicherung der österreichischen Kunststoffindustrie. Fitzek Herbert), Österr. Plastic-Rundschau, 1955, № 5/6, 46—47 (нем.)

Приведены характеристики полистирольного пенопласта пороцелл, произ-во которого налажено в Австрии. Пенопласт имеет уд. в. 0,015, предел прочности на сжатие и на изгиб соответственно 1,0 *кГ/см²* и 3,0 *кГ/см²*, водопоглощаемость за 24 часа 1,0—1,3%, теплостойкость 70°. Л. П.

79572. Стиропор — новый пенопласт. Часть 1 и 2. Щастный (Styropor — ein neuartiger, poröser Kunststoff. 1,2. Teil. Stastny Fritz), Kunststoffe, 1954, **44**, № 4, 173—180; № 5, 221—226 (нем.)

Часть 1. В ФРГ начат выпуск пенополистирола, поставляемого в виде смеси полимера со вспенивателем — легко летучим в-вом, двух типов: гранул и блоков - цилиндров диам. 10 *см* и высотой 26 *см*, в запаянных банках. Для получения пористой структуры из блоков нарезают диски толщиной 10—15 *мм* и помещают их (отделяя друг от друга перфорированными металлич. пластинками) на 20 мин. в воду при 93—97°; при этом диаметр возрастает до 30—36 *см* и толщина до 30—45 *мм*, после быстрого охлаждения и выдержки 7—10 суток при ~20° процесс вспенивания повторяют (преимущественно за счет расширения воздуха в закрытых порах); объем дисков дополнительно увеличивается на 50—100%. Пенопласт из блоков имеет уд. в. 0,025, предел прочности на статический изгиб 2,5—3,5 *кГ/см²*, на сжатие 1—1,2 *кГ/см²*, ударную вязкость 0,2—0,4 *кГсм/см²*, теплостойкость 65° и привес в воде за 7 суток 0,5%. Этот материал применяют главным образом в электротехнике в качестве кабельной изоляции, нарезая диски на ленты. Гранулированный полистирол с насыпным весом 480—520 *г/л* (хранящийся при 0—10° в закрытых банках) подвергают предварительному вспениванию в воде при 95° или в паровой камере при 100—107° в течение 5—10 мин. Из предварительно вспененного материала формуют изделия в перфорированных формах, применяя водяной или паровой обогрев.

Часть 2. Для склейки изделий из пенополистирола применяют 9%-ный р-р деструктированного каучука (содержащий также некоторое кол-во канифоли) в р-рителе (90% петролейного эфира, 7% полистирола и 3% метиленхлорида). Для разрезанных или строганых поверхностей могут быть применены водн. клеи (каурит W) холодного отверждения (отвердитель наносят на одну из склеиваемых поверхностей, клей на другую), а также битумные эмульсии и др. Лакировку производят спиртовыми лаками, водн. лаками воздушной сушки, водн. дисперсиями полимеров. Для упрочнения изделия прогревают в формах при 140—170°. При этом образуется корка на поверхности материа-

XUM

ла. Стиропор применяют для изготовления спасательных кругов, теплоизоляции, предметов домашнего обихода строительных и мебельных панелей. Л. П.

79573. Промышленная органическая химия. Ионообменные смолы. Ода (有機工業化學. イオン交換樹脂.小田良平), 化學, Кагаку, Chemistry (Japan), 1956, **11**, № 2, 12—14 (япон.)

Обзор. Библ. 37 назв. Н. Л.

79574. Клеи и склеивание. Части 23—31. Хайлер (Glues and gluing. Part 23—31. Hyler John E.), Southern Lumberman, 1953, **187**, № 2342, 49—50, 52, 54, 66; № 2343, № 2344, 31, 32 34; № 2345, 247—248, 250, 252; 1954, **188**, № 2346, № 2347, № 2348, 41—42, 44, 67; № 2349, 51—52, 54—55; № 2350, 41—42, 44, 46 (англ.)

Описаны мочевино- и меламиноформальдегидные клеи, их свойства, методы применения в фанерном и деревообрабатывающем произ-вах, а также методы испытания их на прочность клеевых швов. Кратко описан поливинилацетатный клей и его свойства. Дан обзор преимуществ и недостатков клеев в сопоставлении с их стоимостью. Указаны абразивные свойства клеев по отношению к инструментам, которыми обрабатывают склеенные изделия. Особенности строения склеиваемой древесины и характер склейки. Обсуждаются форма и размеры смесителей для приготовления клеевых р-ров, характер перемешивающих устройств, скорость перемешивания и устройства, позволяющие ее регулировать. Приведены разные типы мешалок и смесителей, а также методы выгрузки клеев из смесителей и транспортировки клея к месту хранения или применения. Описана технология фанерного и деревообрабатывающего произ-ва. Часть 22 см. РЖХим, 1956, 5226. И. Э.

79575. Склейка антисептированной под давлением древесины клеями резорцинового типа. Генри, Гарднер (Gluing pressure treated wood with resorcinol type adhesives. Henry W. T., Gardner Richard E.), T. Forest. Prod. Res. Soc., 1954, **4**, № 5, 300—303 (англ.)

Исследовалась склеиваемость образцов красного дуба, белого дуба, дугласовой пихты и южной желтой сосны, пропитанных под давлением девятью типами водо- и маслорастворимых антисептиков. В качестве антисептиков применялись креозот, пентахлорфенол, нафтенат Cu, кислый хромат Cu, мышьяковистокислый $Cu-NH_4$, хлорохромат Zn, смесь $ZnCl_2$, $CuCl_2$ и $Na_2Cr_2O_7$, смесь $ZnCl_2$ и $Na_2Cr_2O_7$, смесь $Na_2Cr_2O_7$, $CuSO_4$ и As_2O_5, а также смесь NaF, Na_2HAsO_4, Na_2CrO_4 и динитрофенола. Установлено, что подобную древесину можно прочно склеить чисто резорциновым клеем и резорциновым клеем, модифицированным фенолом. И. Р.

79576. Эмульсии поливинилацетата для склейки древесины. Флетчер (Polyvinyl acetate emulsions as wood glues. Fletcher W. E.), Woodwork, Ind., 1955, **12**, № 9, 530—532 (англ.)

Описаны свойства поливинилацетата и эмульсий, содержащих поливинилацетат, применительно к склейке древесины. З. И.

79577. Метод склейки деталей из поливинилхлорида в производстве обуви и кожевенной галантереи. Колинский (Spojování PVC dílců v obuvnictví a brašnářství lepením. Kolínský Alfred), Kožařství, 1955, **5**, № 12, 225—226 (чеш.)

Эффективными клеями для поливинилхлоридного пластиката являются полиизоцианатные клеи типа десмодура или десмоколла. В качестве вспомогательного клея можно успешно применять р-ры хлоропренового каучука в толуоле, смеси толуола и ацетона или этилацетата с бензином, с вулканизующими добавками или р-ры каучука чехословацкого произ-ва типа свитпрен N или NS, не содержащего фенил-β-нафтиламина или других окрашенных антиоксидантов. Хлоропреновый клей целесообразно использовать с добавкой нитрильного каучука в соотношении 2 : 1, что увеличивает прочность склейки; стабильность готовой смеси невелика, поэтому ее приготовляют непосредственно перед применением, в расчете на сменную потребность. Л. П.

79578. Опасность повреждения древесины при холодной склейке фенолформальдегидными клеями. Мюллер (Die Gefahr der Holzschädigung bei Phenolharz-Kaltleimen. Müller A.), Z. Vereines Dtsch. Ingr., 1954, **96**, № 14, 410—411 (нем.)

Холодная склейка древесины фенолформальдегидным клеем дает высококачественное соединение, но так как отверждение клея ускоряется прибавлением к-т, последние при высокой т-ре помещения могут влиять на прочность склейки. Для улучшения качества склейки рекомендуется добавление отвердителей, которые при высокой т-ре образуют нейтрализующее щел. в-во. Рассмотрены различные клеи и отвердители для различных сортов древесины и описаны их испытания в различных условиях. Т. И.

79579 П. Получение нитрилов. Абби (Production of nitriles. Abbey A.) [Armour & Co.]. Англ. пат. 697293, 16.09.53

Насыщенные, мононенасыщ. или полиеновые жирные к-ты, содержащие ⩾ 6 атомов С в углеводородном радикале, их ангидриды или эфиры (лауриновую, пальмитиновую, стеариновую, олеиновую, рицинолевую, линолевую, линоленовую или олеостеариновую к-ты, а также к-ты таллового масла и к-ты, полученные гидролизом льняного, хлопкового, соевого и касторового масел, или смеси с высоким содержанием полиеновых к-т, получаемые, напр., дробной перегонкой или дробной кристаллизацией смесей к-т льняного или касторового масла) обрабатывают в жидкой фазе NH_3 при повышенной т-ре в присутствии (в качестве катализатора) красного или аморфного фосфора. В случае полиеновых к-т получают преимущественно полимерные нитрилы. Процесс может быть прерывным или непрерывным. Через смесь к-т дегидратированного касторового, льняного или перегнанного соевого масла и красного фосфора пропускают струю NH_3 при 310—315° (в случае к-т дегидратированного касторового масла также при 320 — 350°) или же смесь к-т дегидратированного или недегидратированного касторового масла и красного фосфора нагревают при 310—315° в струе NH_3 с последующим выделением мономерных нитрилов перегонкой в вакууме (в остатке полинитрилы). Полинитрилы и получаемые из них полиамины применяют в качестве пластификаторов для синтетич. смол. Полиамины получают гидрированием полинитрилов H_2 при 120—170° и 3,5—35 *ат* в присутствии Ni или Pt. Они могут быть конденсированы с поликарбоновыми к-тами с образованием полиамидов, применяемых для покрытий. Я. К.

79580 П. Способ полимеризации олефиновых соединений. Плас, Дейк (Process of polymerizing olefinically unsaturated compounds. Plas Franciscus Johannes Fredericus van der, Dijk Christian Pieter van) [Shell Development Co.] Пат. США 2716641, 30.08.55

Для получения поливинилиденовых соединений мономеры, которые только частично смешиваются с водой, непрерывно вводят в виде капель при т-ре полимеризации в колонну, содержащую жидкую водн. среду, в которой растворены перекисный инициатор и эмульгатор. Кол-во вводимого мономера поддерживается таким, что он в основном остается в мономерной форме и образует фазу, находящуюся в контакте с водн. средой. Движение капель мономера осуществляется благодаря разности уд. весов. Отличие способа состоит в том, что в водн. среду непрерывно вводят также значительное кол-во водн. эмульсии винилиденовых соединений. Водн. среда при этом не подвергается механич. перемешиванию. Б. К.

79581 П. Полимеризация этилена в присутствии щелочного металла и окисла металла VIa группы. Мошер

XUM

(Polymerization of ethylene with alkali metal and group VI a metal oxide. Mosher Robert A.) [Standard Oil Co.]. Пат. США 2725374, 29.11.55

Способ получения полиэтилена с мол. в. >300 состоит в том, что этилен контактируют со щел. металлом и окислом металла VIa группы периодической системы при 75—325° в присутствии безводн. HX (X — галоид), взятого в такой конц-ии, которая бы не превышала кол-ва щел. металла, но была бы достаточна для ускорения полимеризации. А. Ж.

79582 П. Получение низкомолекулярных полиизобутиленов. Шнейдер, Брейкли (Production of low-molecular weight isobutylene polymers. Schneider Helmuth G., Brakeley Paul W., Jr) [Standard Oil Development Co.]. Канад. пат. 508867, 4. 01. 55

Способ получения полиизобутиленов с мол. в. 10 000—20 000 состоит в том, что легкую фракцию крекированной нефти, состоящую из углеводородов, имеющих 4 атома С в молекуле, и содержащую изобутилен в смеси со значительными кол-вами бутена-1 и бутена-2, обрабатывают для удаления избытка бутена-2 и полимеризуют обработанную фракцию при т-ре<0° в присутствии катализаторов—галогенидов металлов (BF_3 и $AlCl_3$), также в присутствии 0,1% простого эфира. Обработка фракции нефти состоит в повторном фракционировании для выделения 50—90% погона, используемого для полимеризации и имеющего отношение изобутилена к вторичным олефинам ⩾1 : 1 и содержание бутена-2 ⩽ 20% от бутена-1. Б. К.

79583 П. Способ проведения экзотермической блочной полимеризации. Эймос, Франк, Стобер (Process of conducting exothermic bulk polymerization. Amos James L., Frank Joseph C., Stober Kenneth E.), [The Dow Chemical Co.]. Пат. США 2714101, 26.07. 55

Способ полимеризации стирола в блоке отличается тем, что процесс проводят в реакторе, через который проходит ряд обогревательных труб таких размеров, что их наружная поверхность нагрева внутри реактора составляет 0,01—0,1 $м^2/л$ стирола. Трубы расположены таким образом, что любая точка полимеризуемого материала находится в пределах 5 *см* от наружной стенки обогревательной трубы. После загрузки стирола через трубы пропускают теплоноситель, нагревая стирол до т-ры полимеризации, после чего ток теплоносителя приостанавливают и периодически в различных точках реактора, расположенных таким образом, что на каждую точку приходится не более 170 *л* стирола, измеряют т-ру реакционной смеси; в тех случаях, когда в какой-либо точке т-ра окажется выше т-ры полимеризации, через все трубы пропускают жидкий хладоагент с т-рой ниже т-ры полимеризации. Приведена схема реактора. Я. К.

79584 П. Способ пластификации полимеризованного стирола. Уорнер, Нью (Verfahren zum Weichmachen von polymerisiertem Styrol. Warner Arthur James, New Archibald Alan) [International Standard Electric Corp]. Пат. ФРГ 923332, 10.02.55

Для пластификации полистирола, используемого для высокочастотной изоляции коаксильных кабелей, применяют углеводороды с двумя или тремя конденсированными бензольными ядрами, имеющие т. кип.>240° и малый дипольный момент. Эти в-ва могут иметь боковую цепь, содержащую ⩽5 атомов С. Пластификатор вводят в мономер до полимеризации или при одновременном вальцевании и нагревании полистирола и пластификатора; полистирол и пластификатор можно растворять в общем р-рителе (бензоле), который затем испаряют. В качества пластификаторов вводят 4—20% фенантрена, 1—20% изоамилнафталина, 4—15% α-пропилнафталина или 5—25% смеси октагидрофенантрена и октагидроантрацена. Значения tgδ для пластифицированного полистирола составляют 0,0006—0,0008. Б. К.

79585 П. Способ изготовления листовых изделий, состоящих, по крайней мере, частично из политетрафторэтилена (Verfahren zur Herstellung von mindestens teilweise aus einem Polymerisationsprodukt des Tetrafluorathylens bestehenden blattförmigen Gegenständen) [Rolls-Royce Ltd]. Швейц. пат. 292165, 16.10.53 [Kunststoffe, 1955, **45**, № 5, 201 (нем.)]

При прессовании изделий из порошка политетрафторэтилена изделия формуют, нагревают до т-ры спекания частиц и охлаждают; медленное охлаждение дает материал с кристаллич. структурой, быстрое охлаждение — материал с аморфной структурой, отличающийся более высокими сопротивлением разрыву и удлинением. Во избежание образования изделий со слабыми хрупкими участками вследствие неравномерного спекания частиц полимера из-за неравномерного распределения давления в прессформе (особенно для листов толщиной < 3,8 *мм*) предлагается прессовать указанные изделия через лист из эластичного материала, напр. из резины толщиной ~ 3 *мм* и твердостью (по Шору) 60; разделительным листом может служить также полотняная калька. Формованное изделие медленно нагревают до т-ры спекания (150—390°), после чего быстро охлаждают до 327°. Полученный материал однороден и обладает аморфной структурой. Я. К.

79586 П. Эмульсионная полимеризация винилхлорида (Emulsion polymerisation of vinyl chloride) [N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Австрал. пат. 161494, 10.03.55

Эмульсию винилхлорида (или смеси винилхлорида с другим олефиновым мономером, взятым в кол-ве ⩽ 25 вес.% от смеси) в водн. фазе непрерывно вводят в реактор, удаляя часть эмульсии с такой скоростью, что состав реакционной смеси остается постоянным. Мономер находится в эмульсии в виде капелек с диам. ⩽ 0,02 *мм*. Отношение конц-ий мономера и полимера в реакторе поддерживается в пределах 0,12—0,30. Ю. В.

79587 П. Полимеризация винилхлорида в присутствии N-хлорфталимида как модификатора. Симор (Polymerization of vinyl chloride with N-chlorophthalimid modifier. Seymour Dexter C.) [United States Rubber Co.]. Пат. США 2716110, 23.08.55

Винилхлорид полимеризуют при 25—60° в присутствии радикального инициатора и 0,1—8 вес. % (от винилхлорида) N-хлорфталимида. Б. К.

79588 П. Полимеризация винилхлорида в присутствии бензолсульфохлорида как модификатора. Симор (Polymerization of vinyl chloride with a benzenesulfonyl chloride modifier. Seymour Dexter C.) [United States Rubber Co.]. Пат. США 2716111, 23.08.55

Винилхлорид полимеризуют при 25—60° в присутствии радикального инициатора и 0,1—8 вес.% (от винилхлорида) бензолсульфохлорида, его монометил- или монобром. производных. Б. К.

79589 П. Полимеризация винилхлорида в присутствии 1,1,1-трибром-2-метилпропан-2-ола как модификатора. Симор (Polymerization of vinyl chloride with 1, 1, 1-tribromo-2-methylpropanol-2 modifier. Seymour Dexter C.) [United States Rubber Co.]. Пат. США 2716112, 23.08.55

Винилхлорид полимеризуют в водн. эмульсии при 25—60° в присутствии радикального инициатора и 0,1—8 вес.% (от винилхлорида)1,1,1-трибром-2-метилпропанола-2. Б. К.

79590 П. Композиции из поливинилхлорида. Ньюби (Polyvinyl chloride compositions. Newby H.), [Chemische Werke Huls]. Англ. пат. 723059, 2.02.55 [Rubber Abstrs., 1955, **33**, № 5, 201 (англ)]

Работоспособность пластика, содержащего поливинилхлорид, улучшается при использовании сополимера винилхлорида со стиролом в процессе переработки поливинилхлорида. А. Д.

79591 П. Производство и обработка поливинилхлорида. Кондо, Виноград (Production and treatment of vinyl chloride polymer. Condo Fred E., Vino-

grad Jerome R.) [Shell Development Co.]. Пат. США 2674593, 6.04.54

Способ получения поливинилхлорида для произ-ва пластизолей, сохраняющих текучесть при хранении в течение длительного времени, состоит в том, что винилхлорид эмульгируют в водн. среде, содержащей 0,1—5 вес. % эмульгатора, и полимеризуют при перемешивании и 30—60°. Незаполимеризованный винилхлорид удаляют из эмульсии, которую затем нагревают при 90—160° в течение времени, недостаточного для коагуляции полимера (10 сек.—10 мин.). Коагулирование полимера осуществляется при непрерывном контакте полимера с водой. Применяемый винилхлорид содержит ~5 вес. % другого моноолефинового полимеризующегося соединения и перекисный инициатор, растворенный в смеси мономеров. Б. К.

79592 П. Способ получения кумароновых смол. Зейдлер, Каффер (Verfahren zur Herstellung von Cumaronharzen. Seidler Christian, Kaffer Hans) [Ges. für Teerverwertung m. b. H.]. Пат. ФРГ 902974, 1.02.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 4, 935 (нем.)]

Доп. к пат. ФРГ 899356 (РЖХим, 1956, 20777). Способ состоит в том, что р-цию смолообразования проводят в присутствии или с добавкой воды. Можно применять содержащие воду или (за исключением моногидрата) смешанные с водой исходные материалы. Так, можно исходить из освобожденной от фенолов и оснований тяжелой бензольной фракции, смешанной с анилином или лутидинами, с добавкой воды. Напр., к исходному материалу, содержащему 0,5% воды, добавляют неорганич. или органич. основания, смешанные с водой в соотношении 1 : 2. Полученные кумароновые смолы отличаются высокой твердостью. Я. К.

79593 П. Способ получения термостабильного поливинилового спирта. Хекмайер, Бергмейстер (Verfahren zur Herstellung thermisch stabiler Polyvinylalkohole. Heckmaier Josef, Bergmeister Eduard) [Wacker-Chemie G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 928558, 2.06.55

Для получения термостабильного поливинилового спирта (**I**) суспензию или р-р технич. **I** в спирте (напр., в CH_3OH), полученного щел. переэтерификацией или омылением, точно нейтрализуют сильной к-той, напр. разб. р-ром минер. к-ты в CH_3OH. Контроль нейтр-ции осуществляют потенциометрически. Отфильтрованный и высушенный продукт содержит ~0,65% Na_2SO_4 и после 10 мин. нагревания при 220° остается совершенно белым. В. К.

79594 П. Продукты полимеризации (Polymerization products) [Dental Fillings Ltd]. Англ. пат. 714868, 1.09.54

Метилметакрилат полимеризуют в блоке в смеси с полиметилметакрилатом в присутствии меркаптановых ускорителей (третичного додецил- или третичного гексадецилмеркаптана), перекисных инициаторов (перекисей бензоила или лаурила) и следов соединений меди (окиси, сульфата, метакрилата или олеата Cu). Скорость полимеризации может быть увеличена введением к-т (желательно полимеризующихся — акриловой, метакриловой, или β, β-диметакриловой к-ты). Метилметакрилат может содержать в качестве стабилизатора гидрохинон. Для блочной полимеризации можно применять метилметакрилат в смеси с небольшим кол-вом винилиденовых мономеров (винилацетата, стирола, α-метилстирола, хлорстирола, винилметакрилата, диметакрилового эфира гликоля, акрилонитрила или винилиденхлорида). Кроме полиметилметакрилата, для полимеризации могут использоваться сополимеры метилметакрилата с небольшим кол-вом других соединений, содержащих винилиденовые группы (стирол, хлорстирол). Б. К.

79595 П. Процесс полимеризации смешивающихся паст (Process of polymerizing kneadable pastes) [Lonza Elektrizitätswerke und Chemische Fabriken A.-G.]. Англ. пат. 709983, 2.06.54

Твердые изделия получают полимеризацией паст, изготовленных из смеси гранулированных полимеров (полиметилметакрилата) и мономеров (метилметакрилата, содержащего небольшое кол-во метакриловой к-ты) в присутствии катализатора (диметиланилина), инициирующего полимеризацию при низкой т-ре. Смесь содержит гранулы различной величины. Средние диаметры гранул двух составляющих относятся друг к другу, как 1:≥ 6, а отношение мономера к полимеру не превышает 1 : 2. В состав паст могут входить гранулы третьего составляющего, имеющие частицы диаметром, равным $^1/_6$ размера наименьших гранул. Б. К.

79596 П. Сополимеризация аллилфталатов с аллиловым спиртом. Тони (Copolymerization of allylic phthalates and allylic alcohols. Tawney Pliny O.) [Dominion Rubber Co., Ltd]. Канад. пат. 509031, 11.01.55

Растворимый в ацетоне плавкий сополимер получают при сополимеризации смеси **диаллилфталата и аллилового** (или металлилового) спирта. **Содержание аллилового спирта** в смеси составляет ≥ 10 вес. % от диаллилфталата. Процесс полимеризации останавливают при образовании полимера, имеющего ненасыщ. связи и способного к дальнейшей полимеризации. Б. К.

79597 П. Полимеры виниланизола и их получение (Polymers of vinylanisole and preparation thereof) [Rohm & Haas Co.]. Англ. пат. 718309, 10.11.54

Непрозрачный, неплавкий сополимер с анионообменными свойствами получают хлоро- или бромоалкилированием (напр., хлорметиловым эфиром с $AlCl_3$) сополимера виниланизола и полиолефина, в котором двойные связи находятся в алифатич. части (напр., дивинилбензола, изопрена, бутадиена, диметаллила, тривинилбензола, дициклопентадиена, винилаллилового эфира и др.). Продукт галоидалкилирования подвергают набуханию в бзл., толуоле, дихлорэтилене, три- или тетрахлорэтане и обрабатывают третичным амином (триметиламином, диметилбензиламином, диметиланилином, N-метилморфолином и др.); образующееся соединение имеет на 15 ароматич. ядер сополимера по крайней мере одну замещающую группу ф-лы: $—C_nH_{2n}\ N(R')(R'')(R''')\ Y$, где $n = 1—4$, R', R'' и R'''— одновалентные органич. радикалы и Y — анион. Смолу очищают перегонкой с водяным паром и переводят в гидроокись четвертичного аммонийного основания, обработкой водн. р-ром гидроокиси щел. металла. Исходный сополимер получают сополимеризацией в блоке, р-ре или суспензии при 50—100°, лучше в среде инертного газа в присутствии или органич. перекисей (перекиси бензоила) или неорганич. перекисных солей. Ю. В.

79598 П. Очистка мономерных α-хлоракрилатов методом хроматографии. Анспон (Chromatographic purification of monomeric α-chloroacrylates. Anspon Harry D.) [General aniline & Film Corp.]. Пат. США 2704770, 22.03.55

Метод хроматографич. очистки от ингибитора заключается в обработке безводн. эфира α-хлоракриловой к-ты твердым безводн. в-вом, являющимся адсорбентом для ингибитора. Обработка проводится в атмосфере инертного газа при т-ре от —35 до 25° в течение времени, достаточного для удаления примесей. Обработанный таким образом мономер дает при полимеризации неокрашенные полимеры. Ю. В.

79599 П. N-(n-циннамоилфенил)-уретаны из гидроксилсодержащих полимеров. Смит, Унру [N-(p-cinnamoylphenyl) urethanes of hydroxyl-containing polymers. Smith Albert G., Jr, Unruh Cornelius C.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2728745, 27.12.55

Способ получения указанных в-в состоит в том, что гидроксилсодержащий полимер (поливиниловый спирт, поливинилацеталь или -бутираль, этилцеллюлозу или сложные карбоновые эфиры целлюлозы) обрабатывают *n*-ацетофенонизоцианатом с образованием полимера с *n*-ацетофенилуретановой группой в боковой цепи, на который затем действуют альдегидом ф-лы: $(R)_nC_6H_{5-n}$ CHO, где *n*—

целое число $\leqslant 2$ и R — H, Cl, Br, алкил (1—4 атома C), алкоксигруппа (1—4 атома C),ацетамидная группа или группа COOR′, в которой R′ — H, атом щел. металла или группа SO_3R'', где R″ — то же, что и R′ или группа NR‴ (R′ — алкил, содержащий 1—4 атома C). Образующийся полимер имеет боковые группы ф-лы — $OC(=O)NHC_6H_4C(=O)CH=CHC_6H_{5-n}(R_n)$, где n и R имеют вышеуказанные значения. А. Ж.

79600 П. Раствор высокополимеров. Ранс (Solution of High polymers. Rance G. H.). Австрал. пат. 163553, 7.07.55

Способ получения р-ров высокополимеров состоит в том, что полиакрилонитрил или сополимер, содержащий $\geqslant 85\%$ связанного акрилонитрила и $\leqslant 15\%$ другого винильного соединения, растворяют при 10—45° в водн. р-ре соли, имеющей анион, стоящий в лиотропном ряду солевых р-рителей полимера на одном уровне с катионом этой соли. Р-р содержит также небольшое кол-во (5 — 25%) другой соли, имеющей анион, стоящий в лиотропном ряду ниже катиона этой второй соли. Конц-ия первой соли составляет $\geqslant 30\%$ от суммарного веса воды и солей, но менее конц-ии полимера в р-ре. Общая конц-ия солей по отношению к р-ру полимера $\geqslant 55$ вес. %. Б. К.

79601 П. Сульфирование сополимеров моновинил- и поливиниларомагических соединений. Бойер (Sulphonation of copolymers of monovinyl and polyvinyl -aromatic compounds. Boyer Raymond F.) [The Dow Chemical Co.]. Канад. пат. 510943, 15.03.55

Способ сульфирования набухаемого в бзл. сополимера моно- и поливинилароматич. углеводородов (напр., сополимера стирола или хлорзамещ. (в ядре) стирола и дивинилбензола) отличается тем, что гранулы сополимера размером 10—60 меш обрабатывают сначала органич. жидкостью($\geqslant 5$ вес.% от сополимера), способной вызывать набухание сополимера благодаря абсорбции, и затем конц. серной к-той при 100—200°. Кол-во серной к-ты приблизительно равно весу полимера. Конц-ию к-ты в смеси после сульфирования постепенно снижают, разбавляя смесь водой до конц-ии к-ты $<5\%$, затем гранулы отделяют и промывают водой. В сополимере содержится в хим. связанной форме 3—20 вес. % (или 3—11%) поливинилароматич. соединений. Б. К.

79602 П. Способ получения сополимеров. Пинкни, Пратт, Уэйн (Verfahren zur Herstellung von Mischpolymerisaten. Pinkney Paul Smithin, Pratt Burt Carlton, Wayne Winston Joe) [E. I. Pont de Nemours and Co.]. Пат. ФРГ 914326, 1.07.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 7, 1621—1622 (нем.)]

Способ получения сополимеров отличается тем, что этилен сополимеризуют с эфиром акриловой к-ты и с моноалкиловым эфиром этилен-α,β-дикарбоновой к-ты, конечный продукт формуют в виде пластин или пленок, вводя в-ва, образующие поперечные связи. Для этой цели применяют соединения, реагирующие большей частью с COOH-группами, напр. окиси или гидроокиси поливалентных металлов, изоцианаты, амины, полифункциональные соединения, содержащие этиленоксидные группы или спирты. В качестве исходных продуктов применяют метилакрилат, монометилмалеинат, *трет*-бутиловый спирт и α,α -азодиизобутиронитрил, смесь которых полимеризуют вместе с этиленом при 73—76° и 1000 *атм* в течение 8 часов. З. З.

79603 П. Процесс полимеризации (Polymerisation process) [Standard Oil Development Co.]. Англ. пат. 710899, 23.06.54 [J. Appl. Chem., 1955, **5**, № 2, i 181 (англ.)]

Сополимеры, пригодные в качестве добавок, снижающих т-ру застывания, получают из эфиров ненасыщ. поликарбоновых к-т этиленового ряда (фумаровой, малеиновой, цитраконовой, мезаконовой, итаконовой и аконитовой) и сополимеризующихся мономеров (винилацетата, винилхлорида, винилцианида, стирола и т. п.) нагреванием реагентов до т-ры сополимеризации в присутствии перекисных инициаторов (перекиси бензоила) и инертного разбавителя, причем т-ра р-ции поддерживается близко к заданной т-ре сополимеризации в течение заданного периода введением в реакционную смесь O_2 или смеси газов, содержащей O_2. Смесь 600 *г* эфира малеиновой к-ты и спиртов, полученных при гидрогенизации кокосового масла (содержащих в цепи в среднем 13,5 атома C) и 320 *г* сырой нефти из средних районов континента, продувают воздухом в течение 20 мин., добавляют 150 *г* винилацетата, нагревают до 69° и полимеризуют в присутствии 12 *г* перекиси бензоила. Через 3 часа т-ра увеличивается. Когда т-ра повысится на 3°, через смесь в течение 20 мин. продувают воздух со скоростью 2 *л/час* до снижения т-ры до 69°. Продукт после 10-часовой полимеризации хорошо понижает т-ру застывания (по методике ASTM). А. Д.

79604 П. Полимеризуемые композиции, содержащие ненасыщенный карбонат, и получаемые полимеры. Прайс, Падбери (Polymerizable compositions containing an unsaturated carbonate and polymerization products thereof. Price John A., Padbury John J.) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2722525, 1.11.55

Композиция состоит (в мол. %) из 91,0 акрилонитрила, 5,3 виниленкарбоната, 3,2 акриламида и 0,5 аллил-γ-стеарамидопропилморфолинийбромида. Ю. В.

79605 П. Способ получения тонкодисперсных пластифицированных полимеров и материалов на их основе. Томас (Method of preparing finely divided plasticized polymerized materials and products thereof. Thomas Walter M.) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 510895, 15.03.55

Способ получения гранульного сополимера этилакрилата (**I**) и акрилонитрила (**II**), пластифицированного эфиром глицерина и *о*-крезола, состоит в том, что сначала готовят дисперсию малых кол-в (1,25 вес. ч.) колл. диспергатора (бентонита или монтмориллонита) в 1000 вес. ч. воды; дисперсию нагревают до 60—70° и вводят в нее при перемешивании р-р 5—100 вес. ч. (напр., 50 вес. ч.) эфира глицерина и крезола и 0,05—4 вес. % (напр., 1 вес. %) от мономеров перекиси бензоила в смеси 35—65 вес. ч. **I** и 65—35 вес.ч. **II** (напр.,при соотношении **I** : **II** = 1 : 1). Реакционную массу нагревают с обратным холодильником при 75—76° в течение ~3 час. при перемешивании до получения гранул пластифицированного полимера, затем оставляют стоять в течение ~16 час., фильтруют для отделения гранул, промывают гранулы водой и сушат при 90°. Б. К.

79606 П. Изготовление формолитовых смол с использованием водного раствора фтористого бора. Гордон, Келли (Making formolite resins using aqueous solution of boron fluoride. Gordon Leon B., Kelly Joe T.) [Pan American Refining Corp.]. Пат.США 2713571,19.07 55

Ароматический углеводород, имеющий $\geqslant 1$ незамещ. атома C в ядре, и формальдегид реагируют при 10—200° в присутствии катализатора — водн. р-ра BF_3 с конц-ией 10—60 вес. %. Полученную смолу отделяют от побочных продуктов. Б. К.

79607 П. Способ получения отверждающихся смол конденсацией эпихлоргидрина или дихлоргидрина с многоатомными спиртами или полифенолами для применения их в качестве клеев (Werkwijze voor de bereiding van tot harschtige producten te harden meng sels, welke als hoofdbestanddeel condensaten bevatten, werkegen door inwerking van epichloorhydrien of dichloorhydrien op veelwaardige alcoholen of phenolen, in welke condensaten het gemiddelde aantal epoxygroepen per molcuul meer dan 1,0 bedraagt. Voorrang vanfat 11—3.50, voorzover condensaten worden gebruikt, verkregen door inwerking van epichloorhydrien op veelwaardige phenolen, eventueel te zamen met condensaten, verkregen door inwerking van epicloorhydrien op veelwaardige alcoholen) [N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij J.] Голл. пат. 75293, 15.07.54 [Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 4, 2783 (англ.)]

При приготовлении отверждающихся смол, используемых как клеи, в качестве разбавителей применяют цианзамещ. углеводороды. Напр., для продуктов конденсации, полученных взаимодействием эпихлоргидрина или дихлоргидрина с многоатомными спиртами или полифенолами и содержащих >1 эпоксигруппы в молекуле, в качестве разбавителей применяют соединения, имеющие в молекуле ⩽2 CN-групп и 2—8 атомов C, напр. ацетонитрил, в кол-ве ⩾50 вес. %, а также и в кол-ве ~2%. С такими разбавителями получается требующаяся текучесть и сохраняется высокая механич. прочность. Применяемые продукты конденсации содержат по крайней мере $^1/_3$ двуатомных фенолов (остальное — многоатомные спирты). Особенно пригодны продукты конденсации из двухатомных одноядерных (резорцин) фенолов и многоядерных фенолов, напр. 2,2-*бис*-(4-оксифенил)-пропана, с вязкостью 30—70 *пуаз* при 25°. Отверждающие агенты, напр. органич. в-ва, содержащие N, добавляют к смоле в кол-ве 5—20 вес. %. А. Д.

79608 П. Эпоксидные смолы из алкилфенольных новолачных смол. Брэдли, Ньюи (Epoxy resins from alkyl phenol novolac resins. Bradley Theodore F., Newey Herbert A.) [Shell Development Co.] Пат. США 2716099, 23.08.55

Эпихлоргидрин конденсируют при 60—150° в среде, содержащей основания с новолачной смолой, имеющей в среднем 3—12 фенольных OH групп в молекуле. Для р-ции берут ⩾3 молей эпихлоргидрина и ~1 моль гидроокиси щел. металла на 1 фенольную OH-группу смолы. Новолачную смолу получают из альдегида и одноядерного, одноатомного алкилфенола, содержащего ⩾4 атомов C в алкильной группе. Б. К.

79609 П Стабилизированные растворы, содержащие смесь полиамида и эпоксидной смолы. Уиткофф (Stabilized solutions of mixtures of polyamide resins and epoxy resins. Wittcoff Harold [General Mills, Ind.]. Пат. США 2707708, 3.05.55

Раствор содержит эпоксидную смолу, имеющую концевые эпоксигруппы (полученную при р-ции *бис*-фенола с эпихлоргидрином или дихлоргидрином глицерина), и полиамид, полученный из полимерных жирных к-т и диэтилентриамина. Для стабилизации в р-р вводят 1—30 вес. % (от полиамида) формальдегида. Ю. В.

79610 П. Полиэфиры, модифицированные диизоцианатами (Diisocyanate-modified polyesters) [Wingfoot Corp.]. Австрал. пат. 166436, 19.01.56

Патентуется эластомер, полученный при р-ции 0,85—0,95 моля толуилендиизоцианата (или их смеси) с 1 молем продукта, полученного из дикарбоновой к-ты (или смеси к-т), содержащей ⩾3 атомов C и дифункционального соединения, содержащего OH-группы и (или) аминогруппы; последние присутствуют в кол-ве ⩽30% общего числа функциональных групп. Кислотное число продукта составляет 0—12, а условное («реакционное») число функциональных групп составляет 30—152. А. Ж.

79611 П. Полиэфирные смолы, модифицированные полиизоцианатами (Polyisocyanate modified polyester resins) [United Aircraft Corp.]. Англ. Пат. 712408, 21.07. 54 [Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 6,4334 (англ.)]

Способ получения стабильных армированных смол и армированных пенопластов состоит в том, что в полиэфирную смолу, полученную взаимодействием многоосновной органич. к-ты с многоатомным спиртом, вводят короткие органич. волокна, содержащие амидную группу с активным атомом H и затем обрабатывают органич. полиизоцианатом. Волокна имеют длину <10 *мм*, при миним. длине 0,01 *мм* и добавляются к смоле в кол-ве 1—20 % (лучше 10%) от веса получающегося пеноматериала, причем длина волокон в 5—10 раз больше их диаметра. 1 моль фталевого ангидрида, 2 моля адипиновой к-ты и 4 моля глицерина нагревают при 200° до тех пор, пока кислотное число не достигнет значений 10—75. Продукт р-ции охлаждают до ~175° и при энергичном перемешивании добавляют 1—2 вес. % (от полиэфира) короткого тонкого найлонового волокна. Продукт р-ции охлаждают до ~20°, после чего к 60 вес. ч. продукта р-ции добавляют 40 вес. ч. толуилендиизоцианата. Смесь при энергичном перемешивании образует пеноматериал. А. Д.

79612 П. Полиметилен-*бис*-(акрилоксиэтилмочевина) и полиметилен-*бис*-(метакрилоксиэтилмочевина). Ивакура, Судзуки (Polymethylene bis (acryloyloxyethylurea) or polymethylene bis (methacryloyloxyethylurea). Iwakura Joshio, Suzuki Isami) [Tokyo Institute of Technology]. Япон. пат. 2976, 26.06. 53 [Chem Abstrs, 1955, **49**, № 6, 4015 (англ.)]

1,3 *г* $CH_2 = CHCOOH$ в 20 *мл* CH_3OH нагревают до кипения с небольшим кол-вом гидрохинона. Р-р обрабатывают 2 *г* $(CH_2)_6[NHCON(CH_2)_2]_2$ в CH_3OH, охлаждают и полученный продукт промывают $(CH_3)_2CO$. Выход $(CH_2)_6(NHCONHCH_2CH_2OCOCH{=}CH_2)_2$ с т. пл. 156,5° составляет 85%. Аналогично получают $(CH_2)_4(NHCONHCH_2CH_2OCOCH{=}CH_2)_2$ с т. пл. 170—170,5° и $(CH_2)_6(NHCONHCH_2CH_2OCOC(CH_3){=}CH_2)_2$ с т. пл. 145—146°. А. Д.

79613 П. Термообработка полимеров триазола. Фишер, Уитли (Heat treatment of triazole polymers. Fischer James W., Wheatley Edward W.) [Camille Dreyfus]. Канад. пат. 511080, 15.03.55

Способ обработки плавких, растворимых, полученных в отсутствие органич. р-рителей полимеров, имеющих внутреннюю вязкость <0,45, состоит в том, что полимер нагревают при 200—300° в инертном органич. жидком р-рителе (феноле) до возрастания вязкости полимера >0,5 причем полимер после нагревания остается плавким и растворимым. Молекулы полимера содержат звенья ф-л $NH-C(R-)=N-N=C-$ (цикл) или $(NH_2)N-C(R-)=N-N=C-$ (цикл) где, R — радикал, не имеющий реакционноспособных групп, с двумя концевыми атомами C, соединенными с триазольными циклами, напр. $-(CH_2)_8-$. Б. К.

79614 П. Полимеризация циклических амидов (Polymerization of cyclic amides) [Perfogit Societa per Azioni]. Австрал. пат. 165443, 13.11.55

Процесс полимеризации циклич. амидов проводят в присутствии бутиролактона как активатора. Ю. В.

79615 П. Процесс превращения капролактама в высокомолекулярные полиамиды. Кох, Беннинга (Process for converting caprolactam into macromolecular polyamides. Koch Theodoor, Benninga Noach) [N. V. Onderzoekingsinstituut Research.] Канад. пат. 509092. 11.01.55

Одностадийный процесс полимеризации капролактама в высокомолекулярный линейный полиамид состоит в том, что смесь капролактама и ускорителя полимеризации (конц. муравьиная к-та, 0,5—5 вес. % от мономера) непрерывно вводят в аппарат, имеющий вертикальную удлиненную реакционную зону и нагревают смесь в реакционной зоне при 150—300° и атмосферном давлении до получения полимера с желаемым мол. весом. Полимер удаляют непрерывно из зоны полимеризации со скоростью, равной скорости подачи мономера. Б. К.

79616 П. Полимеры амино- и амидоэфиров и способ их получения. Холмен (Amino and amido ester polymers and method of making. Holmen Reynold E.) [Minnesota Mining & Manufacturing Co.]. Пат. США 2706191, 12.04.55

Стойкие противр-рителей, жесткие и эластичные полимеры с низким кислотным числом, растворимые в смеси изопропанола и ксилола, получают нагреванием (с удалением реакционной воды и в присутствии отверждающего агента типа альдегида) полимеров, полученных взаимодействием эквимолекулярных кол-в дикарбоновых к-т и фенилдиэтаноламина, нециклизующихся моноалканоламинов с одной первичной аминогруппой, нециклизующихся

N-монозамещ. углеводородным радикалом моноалканоламинов с одной вторичной аминогруппой, гликолей или их смесей, содержащих фенилдиэтаноламин в кол-ве, соответствующем в среднем одной группе ArN< (Ar — арил) на каждые 100 атомов полимерной цепи, соединяющей эти группы; в тех случаях, когда кол-во фенилдиэтаноламина в среднем <1 группы ArN< на 50 атомов цепи, связывающих эти группы в полимере, реакционная смесь должна содержать, по меньшей мере, небольшое кол-во нециклизующегося моноалканоламина с первичной аминогруппой; в тех же случаях, когда смесь дикарбоновых к-т содержит значительное кол-во к-т, способных легко образовать циклич. амиды, реакционная смесь не должна вовсе содержать нециклизующиеся первичные моноалканоламины. В составе применяемых дикарбоновых к-т содержится ⩾80% к-т, имеющих ⩾4 атомов С в цепи, не содержащих сопряженных ненасыщ. связей и имеющих COOH-группы, связанные с различными атомами С, и ⩽20% малеиновой, фумаровой, итаконовой или цитраконовой к-т, либо продукта присоединения малеинового ангидрида к диену с сопряженными связями. Я. К.

79617 П. Способ производства полимочевин и основных полиуретанов (Procédé de production de polyurées et de polyuréthanes basiques) [Fabenfabriken Bayer]. Франц. пат. 1049443, 29.12.53 [Bull. Inst. text. France, 1954, № 47, 163—164 (франц.)]

Высокомолекулярные полимочевины и основные полиуретаны, пригодные для прядения и применения в качестве анимализирующих добавок и гидрофобных агентов, а также в качестве связующих при набивке пигментами, получают взаимодействием сильно разб. спиртовых р-ров почти эквимолекулярных кол-в диизоцианатов или *бис*-хлоругольных эфиров гликолей с алифатич. первичными диаминами, содержащими в цепи одну или несколько вторичных аминогрупп. В качестве р-рителя применяют этанол и другие низшие алифатич. спирты, которые могут быть частично заменены другими р-рителями (C_6H_5Cl, бзл., тетрагидрофураном). Эта же р-ция может применяться и для удлинения цепи полиамидов. Получающиеся полимеры, растворимые в разб. CH_3COOH, способны «сшиваться» под действием щавелевокислых эфиров CH_2O, причем полученные соединения могут быть «сшиты» различным образом, в зависимости от выбранного агента и его количества. Я. К.

79618 П. Получение сополимеров, содержащих кремний. Баннелл (Preparation of silicon-containing heteropolymers. Bunnell Raymond H.) [Allied Chemical and Dye Corp.]. Канад. пат. 515840, 23.08.55

Полимеризующаяся композиция содержит малеиновый ангидрид или сложные эфиры 1,2-этилендикарбоновой к-ты и аллилового (металлилового, 1-хлор-2-пропилового, 2-хлорэтилового, бензилового, тетрагидрофурфурилового, циклогексилового) спирта, фенола, крезола или первичного или вторичного спирта с алкильной группой, содержащей 1—8 атомов С; вторым компонентом композиции является в-во ф-лы $CH_2 = C(CH_3)CH_2Si(A)(A')R$ или $CH_2 = C(CH_3)CH_2Si(B)(B')R$, где R — алкоксигруппа (1—4 атома С) первичного или вторичного спирта, A и A' — аллил, металлил или алкил, содержащий 1—8 атомов С (причем атом С, связанный с атомом Si, является первичным или вторичным), или же одновалентный ароматич. углеводородный радикал, связанный с атомом Si ядерным атомом С и содержащий ⩽2 бензольных ядер, в составе которых содержится ⩽10 атомов С; этот радикал может иметь 6—25 атомов С и ⩽3 боковых алкильных групп (⩽5 атомов С каждая), или радикал той же ф-лы, что и R. B — одновалентный, циклоалифатич. углеводородный радикал с одинарным ядром, имеющим 5—6 атомов С, причем атом С, связанный с Si, соединен также с атомом H, соседний с ним атом С связан с двумя атомами H, а каждый из остальных атомов С связан по крайней мере с 1 атомом H. Этот радикал может иметь 5—16 атомов С и ⩽2 боковых алкильных групп (⩽5 атомов С каждая); B' — то же что и B, или R; молекулярное соотношение первого компонента ко второму составляет ⩾1, но не более числа металлильных радикалов в молекуле второго компонента. В частности, патентуются сополимеры эфиров 1,2-этилендикарбоновой к-ты и первичного или вторичного спирта (1—8 атомов С) и в-ва ф-лы $[CH_2 = C(CH_3)CH_2]_nSi(OC_2H_5)_{4-n}$, где n — целое число от 1 до 3, при указанных выше соотношениях компонентов. А. Ж.

79619 П. Эмалированный обмоточный провод (Coated magnet wire) [Dow Corning Ltd]. Англ. пат. 718921, 24.11.54

Композиция для эмалирования обмоточных проводов содержит р-р смолы, полученной нагреванием глицерина или пентаэритрита с терефталевой (изофталевой, дифеновой, толилдикарбоновой или дибензилдикарбоновой) к-той. Строение моноциклич. ароматич. к-т должно быть таким, чтобы COOH-группы не находились в орто-положении друг к другу. Спирт и к-та берутся в таких кол-вах, чтобы отношение групп OH к группам COOH было в пределах от 4 до 1,001 к 1. После удаления воды из продукта р-ции его обрабатывают силаном или силоксаном ф-лы $R_mSiX_nO_{(4-m-n)/2}$, где R — алкил, моноциклич. арил, алкокси- или арилоксигруппа, m — число от 0 до 3, n — число от 0,05 до 4 (при этом сумма $m + n \leqslant 4$), X — алкокси- или арилоксигруппа, OH, Cl или Br. Силан или силоксан присутствует в кол-ве от 0,1 до 85 вес. % от общего кол-ва реагентов. Р-ция проводится в присутствии р-рителя — эфира жирной к-ты, простого или сложного диэфира, простых или сложных эфиров этилен- или полиэтиленгликоля, третичного амина, кетона, диалкилзамещ. амида, крезола. Р-ритель должен иметь т. кип. >190° и применяться в кол-ве, достаточном для предотвращения желатинизации смолы. Смола может быть модифицирована введением в реакционную смесь алифатич. дикарбоновой к-ты (или ее ангидрида), напр. адипиновой, янтарной, себациновой, фумаровой или азелаиновой к-ты в кол-ве 0,1—35% от веса глицерина и ароматич. к-т. Употребительными р-рителями являются хинолин, изохинолин, трибутиламин, изофорон, ацетофенон, ацетонилацетон, диметил- или диэтилформамид, диметилацетамид, 2-этилгексилацетат или -бутират, лаурилацетат, бутилцеллозольвацетат, диэтиленгликольдипропионат, феноксиэтиленгликольацетат и крезол. Более низкокипящие р-рители, напр. толуол и ксилол, также могут применяться при изготовлении смолы и как р-ритель в эмальлаке. Лаки воздушной сушки могут быть изготовлены сушкой основы распылением и повторным растворением сухой смолы в летучих р-рителях, напр. ацетоне, бутилацетате и других низкокипящих кетонах, сложных эфирах и третичных аминах. Применяемые кремнийорганич. соединения представляют собой производные силана или частично гидролизованные производные силана (т. е. силоксаны, еще содержащие способные гидролизоваться группы), частично конденсированные силоксаны и их сополимеры. С. Ш.

79620 П. Способ получения искусственных смол. Шленкер (Verfahren zur Herstellung künstlicher Harze. Schlenker Felix) [Chemische Werke Albert]. Пат. ФРГ 918836, 7.10.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 35, 8274—8275 (нем.)]

Способ получения искусств. смол отличается тем, что $NiSO_4$ нагревают (лучше под вакуумом или непосредственно после вакуумирования) с таутомерно реагирующими соединениями, которые могут существовать в энольной или кетонной форме, напр. с эфирами кетокислот или β-дикетонами, взятыми в кол-ве ⩾1 моля на 1 *г-атом* металла. Напр.: смешивают 281 ч. $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ в 900 ч. H_2O, 70 ч. NH_4Cl в 600 ч. H_2O, 260 ч. ацетоуксусного эфира и 135 ч. NH_4OH (25%-ного); образовавшийся осадок отсасывают и сушат, а к фильтрату добавляют 130 ч. ацетоуксусного эфира и 30 ч. NH_4OH. Из 400 ч. полученного сое-

динения Ni и ацетоуксусного эфира при нагревании с 1500 ч. ацетоуксусного эфира получают 500 ч. темно-зеленой высоковязкой смолы, которая образует прозрачные твердые пленки. З. З.

79621 П. Изделия из регенерированной целлюлозы, содержащие наполнитель. Уоррен, Хиггинс (Regenerated cellulose container closure. Warren Almon V., Higgins Thomas J., Jr,) [American Viscose Corp.]. Пат. США 2691600, 12.10.54

Патентуется новый вид изделий из регенерированной целлюлозы, содержащей 10—30% от веса целлюлозы тонко измельченного стекла и 10—30% тонко измельченной слюды. Ю. В.

79622 П. Способ получения растворов полиамидов. Крумбейн (Verfahren zur Herstellung von Polyamidlösungen. Krumbein Edgar) [Kalle & Co. A.-G.] Пат. ФРГ 929092, 20.06.55

Доп. к пат. ФРГ 908067 (РЖХим, 1956, 8307). В качестве р-рителей для полиамидов применяют смеси трихлорэтанола и (или) хлоральгидрата с водой (до 40%). Напр., 20 ч. полигексаметиленадипинамида перемешивают до образования прозрачного р-ра (1 час) со смесью 60 ч. хлоральгидрата и 20 ч. воды или смесью 40 ч. хлоральгидрата, 20 ч. трихлорэтанола и 20 ч. воды; последний р-р может быть переработан на пленки. Я. К.

79623 П. Неэлектризующиеся пресскомпозиции. Букдал, Бер (Non-electrostatic resinous molding compositions. Buchdahl Rolf, Baer Massimo) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2707709, 3.05.55

Композиция представляет собой гомогенную смесь 70—50 ч. полистирола и 30—50 ч. соли амина и сульфированного полистирола с т. размягч. ≤225°. Ю. В.

79624 П. Получение термопластичных композиций. Хогг, Эванс, Кантор (Manufacture of thermoplastic compositions. Hogg W. H., Evans T. R., Cantor R.) [Dunlop Rubber Co., Ltd.]. Англ. пат. 723643, 9.02.55 [Rubber Abstrs, 1955, **33**, № 5, 201 (англ.)]

Специальные композиции получают из пасты, состоящей из термопластика (поливинилхлорида или сополимеров его с винилацетатом и (или) винилиденхлоридом) тонко диспергированного в пластификаторе. Пасту наносят тонким слоем на основу и нагревают в неподвижном состоянии для абсорбирования пластификатора и превращения пасты в хрупкий твердый лист. Материал измельчают, смешивают при необходимости с наполнителями и пигментами и формуют при нагревании под давлением. Смешением крупных частиц можно получать мраморные расцветки. Ю. В.

79625 П. Смеси из каучуков и поливинилацеталевых смол (Mixtures of gum plastics and polyvinyl acetal resins) [United States Rubber Co.]. Англ. пат. 725404 2.03.55 [Rubber Abstrs, 1955, **33**, № 6, 254, (англ.)]

Добавление 5—15 вес. ч. полиизобутилена или бутилкаучука к 85—95 вес. ч. поливинилацеталевых смол дает значительное улучшение прочности на удар. Напр., образцы из смеси 90 ч. формвара и 10 ч. СК (типа GR-1-15) имели высокую прочность на удар (по Изоду с надрезом), модуль изгиба 27300 *кГ/см²* и твердость по Шору *D* 81. Материал мутный, но просвечивает и может быть использован для изготовления механич. и электрич. деталей и как обычный конструктивный материал. А. Д.

79626 П. Формуемые композиции и изделия из них (Mouldable masses and moulded bodies produced therefrom) [Farbenfabriken Bayer] Англ. пат. 716590, 6.10.54

Композиции содержат твердые сополимеры бутадиена (имеющие ≤ 40% связанного бутадиена, 2-метил-, 2,3-диметил-или 2-хлорбутадиена) и акрилатов или метилметакрилата, полимеризуемые жидкие соединения, в которых эти сополимеры растворяются или набухают (в частности, акрилаты, метакрилаты, дивинилбензол, диметакрилат этиленгликоля или триметилопропана), и катализатор полимеризации (перекись бензоила); исходные сополимеры могут содержать также в качестве третьего компонента акрилонитрил, метакрилонитрил, дивинилбензол, или диакрилат гександиола и стабилизаторы, в частности, фенил-β-нафтиламин, метилен-*бис*-(2-окси-3-изобутил-5-метилбензол), 1-окси-2,5-диизобутил-4-метилбензол или метилен-*бис* (2-окси-3-изобутил-5-метилбензол), 1-окси-2,5-диизобутил-4-метилбензол или метилен-*бис*-(2-окси-3-циклогексил-5-метилбензол). Эти сополимеры получают сополимеризацией в блоке, р-ре, эмульсии или в дисперсии. Композиции формуют и полимеризуют при повышенной т-ре под давлением и используют для зубных протезов и пломб. Я. К.

79627 П. Жесткие упругие композиции из поливинилхлорида и каучукоподобного сополимера диолефина и акрилового эфира. Тони, Снайдер, Эймидон (Tough, rigid composition of vinyl chloride polymer and rubbery diolefin acrylic ester copolymer. Tawney Pliny O., Snyder Robert H., Amidon Roger W.) [United States Rubber Co.]. Пат. США 2719137, 27.09.55

Патентуется жесткая, упругая термопластичная композиция, полученная сплавлением 65—97 ч. поливинилхлорида (или сополимера винилхлорида с 1—15% моноолефинового сополимеризующегося с ним мономера) и 3—35 ч. каучукоподобного сополимера диолефина с сопряженными связями и акрилового эфира ф-лы $CH_2 = C(X)COOR$ (X — H, CH_3 или Cl, R — алкил, алкоксиалкил или хлоралкил). Смесь имеет модуль изгиба ≥ 7000 *кГ/см²* и ударную вязкость по крайней мере вдвое большую, чем чистый поливинилхлорид. А. Ж.

79628 П. Смесь поливинилацеталевых смол с резиноподобным синтетическим полиизопреном (Mixtures of polyvinyl acetal resins with rubbery synthetic polyisoprene) [United States Rubber Co.]. Англ. пат. 724743, 23.02.55 [Rubber Abstrs, 1955, **33**, № 6, 254 (англ.)]

Твердая, вязкая, упругая и пластичная смесь состоит из 4—15 вес. ч. полиизопрена и 85—96 вес. ч. поливинилацеталя со степенью замещения ≥80%. Напр., композиция состоит из 90 ч. формвара 7,90 (из поливинилацетата со стандартной вязкостью 7 *спуаз*, гидролизованного и обработанного формальдегидом до замещения 90%) и 10 ч. полиизопрена (полученного эмульсионной полимеризацией при 50° и имеющего вязкость по Муни 41) и имеет при 25° ударную вязкость 180 *к/см* и модуль изгиба 27300 *кГ/см²*. Б. К.

79629 П. Композиции, содержащие пробку, и способ их получения (Cork compositions and method of making same) [Armstrong Cork Co.]. Англ. пат. 687735, 18.02.53

Небольшое кол-во (10—35% от всего кол-ва) пробковых гранул, спрессованных так, что они потеряли способность вернуть первоначальные размеры, смешивают с непрессованными пробковыми гранулами, после чего их покрывают связующим и дают затвердеть под давлением. В качестве связующего применяют клей, фенолформальдегидные или мочевиноформальдегидные смолы резорцинформальдегидную смолу с глицерином, диэтиленгликолем и параформальдегидом. Отходы от предыдущей операции можно добавлять к свежему сырью. Я. К.

19630 П. Конденсация и полимеризация масла семян *Anacardium Occidentale*, содержащегося в скорлупе. Немир (Cashew oil condensation and polymerization in the shell. Nemir Clarence T.) [K. N. H. Corp.]. Канад. пат. 507792, 30.11.54

Пресс-композиция имеет в качестве наполнителя мелкораздробленную скорлупу семян *Anacardium Occidentale* и смолу, равномерно распределенную в частицах скорлупы в соответствии с природным распределением масла, содержащегося вначале в скорлупе. Смола получается взаимодействием частично полимеризованного в порах скорлупы масла с альдегидами (формальдегидом) в присутствии катализатора нагреванием при 80—300° в течение ≤2 часов. Б. К.

79631 П. Композиция, содержащая воск (Wax composition) [Standard Oil Development Co.]. Англ. пат. 725992, 16.03.55 [Rubber Abstrs, 1955, **33**, № 6, 243 (англ.)]

Композиция содержит микрокристаллич. воск, 1—10 об. % полиэтилена (мол. в. 7000—25 000) и 1—25% сополимера из 20% стирола и 80% бутадиена с внутренней вязкостью 0,08—0,3. А. Д.

79632 П. Композиции из поливинильных производных для получения формованных изделий. Сол, Уиггинс, Линли (Polyvinyl compositions suitable for the production of moulded products. Saul W., Wiggins T. J., Linley E.) [Semtex Ltd]. Англ. пат. 722505, 26.01.55 [Rubber Abstrs, 1955, **33**, № 5, 189 (англ.)]

Алебастр или гидравлич. цемент смешивают с водн. дисперсией из 25 вес. ч. поливинилацетата, 30—40 ч. пластификатора (сложного эфира) и 80—120 ч. пека, полученного из водяного газа. Смесь формуют и оставляют схватываться. Композиции указанного состава можно смешивать при более низких т-рах, чем обычно требующиеся для подобных составов; материал можно применять для настила полов. Пигменты или наполнители могут быть введены в смесь. А. Д.

79633 П. Метод получения пластической массы для длительно сохраняющихся уличных знаков (Verfahren zur Herstellung einer plastischen Kunstmasse für dauerhafte Straßenmarkierungen) [Kurt Vogelsang A.-G.]. Швейц. пат. 301822, 1.12.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 35, 8272 (нем.)]

Способ получения пластич. искусств. массы для добротных уличных знаков отличается тем, что сухую смесь кварцевого песка и небольшого кол-ва пигмента (мела, TiO_2 хромового желтого) вносят в свободный от воды сплав, содержащий по крайней мере одну смолу. Масса, напр., содержит (в вес. ч.): 600 кварцевого песка, 130 мела, 80 TiO_2, 155 канифоли и 35 вазелинового масла. З. З.

79634 П. Пластичные, очень медленно твердеющие массы для оттисков из модельного гипса. Холер (Plastische, sehr langsam erhärtende Abdruckmasse aus Modellgips. Holer Robert). Австр. пат. 181015, 10.02.55 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 28, 6595 (нем.)]

Предлагаемые массы состоят из модельного гипса и альгината Na в соотношении 45 : 1 (причем преимущественно применяется смесь альгинатов Na с различной вязкостью, полученных из морских водорослей), бората или карбоната Na (в качестве замедлителей отверждения), наполнителей (бентонита, инфузорной земли, силикагеля), стабилизаторов, дезинфицирующих в-в, красителей и душистых в-в. Продукт применим для зубоврачебных, ортопедических, хирургических целей и в качестве добавки к стройматериалам. Для получения формы для оттиска берут 100 *г* модельного гипса и 60 *г* р-ра, состоящего (в ч.): из 5 альгината Na, 3,5 безводн. Na_2CO_3, 0,5 бората Na, 0,02 р-ра CH_2O и 900 воды; гипс добавляют к р-ру медленно при помешивании. Продукт отвердевает через несколько часов. Формы, полученные из этой массы, практически не подвержены усадке. М. А.

79635 П. Слоистые материалы и методы их изготовления. Цуккерман (Laminated materials and methods of manufacture thereof. Zuckermann K.). Англ. пат. 711050, 23.06.54

В произ-ве слоистых материалов, наружные слои которых изготовлены из пластиков или пропитаны смолами, рекомендуется покрывать внешние поверхности наружных слоев в-вами, предохраняющими от прилипания пластика к применяемым при прессовании горячим плитам. Эти в-ва могут наноситься на внешний слой куска материала, который можно хранить до применения в намотанном виде. В качестве противосклеивающих в-в применяют парафин, озокерит, церезин, пчелиный, канделильский, карнаубский или шеллачный воски, стеариновую к-ту, стеарат аммония, силоксановые смазки или другие синтетич. воски, которые применяют, напр. в р-ре или в расплавленном виде, при т-ре, достаточно низкой для того, чтобы не допустить отверждения пластика. Так обрабатывают, напр. бумагу, пропитанную НК или СК, термопластами или термореактивными (феноло-, резорцино-,мочевино- или меламиноальдегидными) смолами. Основа слоистого пластика может состоять из древесины, фанеры, твердого картона, прессованных отходов древесины, бумаги, пропитанных смолами слоев бумаги или ткани. С. Ш.

79636 П. Способ производства технической ткани (Tissu industriel et son procede de fabrication) [Les Successeurs de J. Rogue-Piotet]. Франц. пат. 1069509, 8.07.54 [Teintex, 1955, **20**, № 3, 235 (франц.)]

Способ произ-ва ткани из стеклянного волокна с очень редким переплетением состоит в том, что по обе стороны ткани накладывают слой каучука или искусств. смолы, таким образом, чтобы слои склеивались между собой в местах отверстий. Такие ткани пригодны для произ-ва транспортерных лент, трансмиссионных ремней и т. п. С. С.

79637 П. Способ получения многослойных прессованных плоских изделий (Verfahren zur Herstellung mehrschichtiger Preßstücke) [Süd-West-Chimie G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 931783, 18.08.55

Для получения многослойных слоистых изделий, применяемых в электротехнике, между двумя штампованными или плоскими листами из электроизоляционных материалов (поливинилхлорида, полимеров эфиров акриловой к-ты, поливинилацетата, ацетилцеллюлозы, полистирола и др.) запрессовывают под давлением и при нагревании промежуточный токопроводящий, полупроводящий слой или слой с магнитными свойствами. Он представляет собой массу, обладающую хорошей текучестью под давлением при нагревании, и состоит из связующего (поливинилхлорида, поливинилацетата или других полимеров) и металлич. порошка, если слой должен быть токопроводящим, или графита для материала с полупроводящими свойствами. Облицовочные слои имеют повышенную термостойкость. Возможно получение многослойных изделий, промежуточные слои которых обладают различными свойствами. Б. К.

79638 П. Слоистые материалы из «винилированного» стекла. Егер (Composé et article stratifié en verre et vinyle. Yaeger Luther L.)] Bjorksten Research Lab., Inc.]. Франц. пат. 1075020, 12.10.54 [Verres et réfract., 1955, **9**, № 1, 23 (франц.)]

Для лучшего сцепления смолы и стекла последнее обрабатывают винилгалоидосиланом. В результате гидролиза и конденсации винильные группы химически связываются с поверхностью стекла, но сохраняют способность реагировать с частично конденсированными или полимеризованными смолами. В результате сополимеризации смола химически связывается со стеклом. Получаемые изделия устойчивы к воде и в вакууме. Этот способ особенно пригоден для заделки смотровых стекол электроизмерительных приборов, используемых при полетах на большой высоте. Ю. В.

79639 П. Способ получения пленок из полиамидов. Вер (Verfahren zur Herstellung von Folien aus Polyamiden. Wehr Wilhelm) [Dynamit-A.-G. vormals Alfred Nobel & Co.]. Пат. ФРГ 926042, 4.04.55 [Kunststoffe, 1955, **45**, № 8, 349 (нем.)]

Непрерывный способ получения полиамидных пленок с повышенными механич. свойствами состоит в том, что полиамид расплавляют при достаточно высокой т-ре и затем вытягивают массу на вальцах с т-рой на ~20—50° меньшей, чем нижний предел т-ры плавления полиамида. Полученные пленки по прочности не уступают вытянутым прессованным пластинам. Я. К.

79640 П. Усовершенствование способа и оборудования для получения материалов на основе термопластичных пленок. Массе (Perfectionnements relatifs á un procédé et á un appareil pour la formation de pellicules en matières thermoplastiques et produits en resultants. Mas-

s e y P. J.). Франц. пат. 1050753, 11.01.54 [Kunststoffe, 1955, **45**, № 8, 350 (нем.)]

Для получения упаковочного материала пленки из полиэтилена, полистирола или поливинилиденхлорида наносят на бумагу на приспособлении, состоящем из станины, на которой расположен рулон с бумагой. Бумага с рулона проходит через 7 валков и попадает на нагретый полированный валок, куда одновременно подводится свежеизготовленная пленка из полиэтилена, которая предварительно протягивается через зазор между сильно нагретыми валками. Пленка каландрируется затем на бумагу между хорошо полированными валками, проходит через участок, где обрабатывается водяным паром и наматывается на приемный вал. При использовании дополнительного рулона бумаги можно получить трехслойный материал. Б. К.

79641 П. Получение листов или пластин из волокнистой массы и искусственных смол. Стангалини (Procédé pour la fabrication de produits fibreux en bandes ou feuilles. S t a n g a l i n i L.). Франц. пат. 1048816, 24.12.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 28, 6657 (нем.)]

Для получения листов, пластин и искусств. кожи из растительных или животных волокон последние смешивают в ролле с небольшим кол-вом в-в, образующих смолы (стирола, винилацетата, этиленимина, диметилолмочевины, метилакрилата Na). Массу формуют на бумажных машинах, отжимают, сушат и подвергают обработке для полимеризации или поликонденсации смол. Для этой цели иногда в ролл вводят также катализаторы. Можно также готовую бумагу или подобные материалы из животных волокон пропитать сначала в-вами, образующими смолы, затем обработать катализаторами, высушить и прессовать. А. П.

79642 П. Способ изготовления рулонного термопластичного материала «под мрамор». Хесс, Карпентер, Хорстемейер (Verfahren zum Herstellen von Bahnen aus thermoplastischen Kunststoffen mit marmorartiger Musterung. H e s s R a y m o n d C h a r l e s, C a r p e n t e r L o u i s L i n d e n, H o r s t e m e i e r W a l d e m a r) [Union Carbide and Carbon Corp.]. Пат. ФРГ 923036, 31.01.55 [Kunststoffe, 1955, **45**, № 9, 393—394 (нем.)]

Изготовление рулонного термопластичного материала, имитирующего мрамор, производится на 4-валковом каландре. Горячие цветные гранулы термопластичного материала подводятся с помощью направляющего листа к одному из валков верхней пары; на другой валок накладываются короткие, узкие полоски термопластичного материала, окрашенного в другой цвет, так что длинная ось этих полосок располагается параллельно оси валка. Эти полоски после каландрирования расплющиваются, образуя в материале полосатость параллельно направлению вальцевания. Перед второй парой валков материал образует утолщение (валик) с большим кол-вом складок, которые при втором каландрировании расплющиваются параллельно оси валков; при этом достигается желательный узор. Е. Х.

79643 П. Упрочненное покрытие для труб. Кеннеди (Reinforced covering for pipes. K e n n e d y T e d) [The Trenton Corp.]. Пат. США 2713551, 19.07.55

Прочное покрытие для труб состоит из гибкой слоистой полосы, пригодной для обматывания трубы. Эта полоса имеет первый слой, состоящий из прочной, эластичной полиэтиленовой пленки, и второй — упрочняющий слой из гибких высокопрочных стеклянных волокон, расположенных с промежутками и соединенных непосредственно с пленкой (вплавленных в нее). Третий слой изготавливают из асбестовых волокон, которые располагаются поверх второго слоя и непосредственно связаны с пленкой между прядями из стеклянных волокон. Этот слой защищает трубу от механич. повреждений при засыпке трубы землей. Асбестовые волокна пропитываются для водостойкости парафиновой эмульсией. Б. К.

79644. П. Настил для полов или облицовочный материал для стен и способ его изготовления. Трепп (Floor or wall covering or the like and method of manufacturing same. T r e p p S a m u e l G.) [Bird & Son, inc.] Пат. США 2696452, 7.12.54

На листовой подложке из органозоля отливают тонкий слой стойкой к истиранию прозрачной виниловой смолы, который после отверждения нагреванием и соответствующей декоративной разрисовки покрывают пигментированным виниловым органозолем. Пигментированный слой также отверждают нагреванием и склеивают пигментированной стороной с гибким пропитанным асфальтом войлочным основанием. Листовой носитель затем удаляют с готового изделия, которое отличается стабильностью размеров. Я. К.

79645 П. Копировальный трафарет и способ изготовления его (Method of making a duplicating master from an original and the duplicating master resulting from said method) [Dick Co., A. B.] Англ. пат. 696563, 2.09.53

На оригинал накладывают пленку из непроницаемого для типографских красок термопластика и подвергают через пленку действию ИК-лучей, которые, поглощаясь темными местами изображения на оригинале, превращаются в тепло, вызывающее образование в лежащей сверху пленке соответствующих отверстий, куда может проникать типографская краска. Для этой цели предпочтительны весьма чувствительные к теплу высокоориентированные пленки из поливинилиденхлорида и сополимеров его с винилхлоридом или винилацетатом (пластифицированных полихлордифенилом, полихлорбензолом, полихлордифенилоксидом, дибензиловым эфиром, аралкиловыми эфирами, трикрезилфосфатом, гексахлорэтиленом, феноксипропиленоксидом или окисью стирола); полистирола (мол. в. 25 000—65 000), пластифицированного трикрезилфосфатом, хлорированным дифенилом или дибутилфталатом; найлона, пластицифицированного *п*-толуолсульфамидом; полихлортрифтор- или политетрафторэтилена; полиэтилена; гидрохлорида каучука; сополимеров стирола с изобутиленом или акрилонитрилом; поливинилацеталей или поливинилбутираля; сложных и простых эфиров целлюлозы, напр. этилцеллюлозы или пропионата-бутирата целлюлозы; поливинилхлорида или сополимера винилхлорида и винилацетата, пластифицированных дибутил-, диамил-, диоктил-или дибутилцеллозольвфталатом, трикрезилфосатом или тригликоль-ди-(2-этилгексаноатом), а в случае сополимера, также сложными эфирами глицерина или камфарой. Пластификаторы прибавляют для снижения т-ры размягчения пленки. Я. К.

79646 П. Способ производства формованных изделий низкого удельного веса с плотным наружным слоем из термопластов (Procédé de fabrication à partir de matières thermoplastiques, de corps moulés de faible poids spécifique et à couche externe compacte) [Badische Anilin & Sode-Fabrik]. Франц. пат. 1070147, 19.07.54 [Rev. gén. caoutchouc, 1955, **32**, № 2, 191 (франц.)]

Формованные пористые изделия, стойкие против сильного давления и предназначенные для применения в качестве буев (поплавков), получают так, что сначала изготавливают черновую заготовку из материала с уд. в. $<0,5$, содержащего порообразователь, разлагающийся при относительно высокой т-ре, покрывают заготовку слабо сцепляющимся с ней слоем измельченного термопласта (с величиной зерна 1—2 *мм*) и нагревают в закрытой форме при т-ре выше т-ры размягчения измельченного термопласта и т-ры разложения парообразователя. Так получают изделия из пористого и гранулированного полистирола или из смеси, состоящей из 80 ч. измельченной пробки и 20 ч. 50%-ной дисперсии сополимера винилацетата и бутилакрилата, и гранулированного полистирола. Я. К.

79647 П. Способ нанесения термопластичных клеев на заготовку и применяемое оборудование (Methods of applying a thermoplastic adhesive along a workpiece and

apparratus suitable for use therein) [British United Shoe Machinery Co., Ltd]. Англ. пат. 705208, 10.03.54.

Для нанесения термопластичного клея на перемещающуюся заготовку клей в форме твердого стержня вводят в камеру, направляющую его на заготовку. Из камеры клей проходит через цилиндрич. трубку, связанную с блоком, имеющим электрич. обогрев, где плавится, и попадает на заготовку. Скорость движения клея в камере и скорость перемещения заготовки определяют кол-во наносимого клея. Клей в виде стержня, смотанного в рулон, до попадания в камеру проходит через направляющий канал между питающими (тянущими стержень) валками. Движение питающих валков связано с поступательным движением заготовки. Кол-во наносимого клея может также регулироваться размером питающих валков. Б. К.

79648 П. Фенольный клей и способ его изготовления. А ш, Л а м б у т (Phenolic adhesive and method of making same. A š h J a c o b R., L a m b u t h A l a n L.) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2727869, 20.12.55

Способ получения хорошо наносимого на поверхность водн. термореактивного клея состоит в том, что 125 ч. измельченных твердых остатков при получении фурфурола кислотным гидролизом шелухи овса или сердцевины кукурузных початков, проходящих через сито 100 меш, смешивают с 300 ч. воды при 10—20°, вводят 25 вес. ч. NaOH, растворенного в 25 вес. ч. воды, добавляют 25 вес. ч. Na_2CO_3, перемешивают ~20 мин., и вводят при перемешивании 500 вес. ч. фенолформальдегидной смолы и 25 вес. ч. соснового масла, после чего перемешивают еще ~10 мин. Смола имеет вязкость 15—75 при 20° (по Мак-Майклу, номер проволоки 26d). А. Ж.

79649 П. Водорастворимый клей и способ его получения. Ш е й н (Water soluble adhesive and a process of making it. S c h o e n W i l l i a m) [Masonite Corp.]. Пат.США 2716613, 30.08.55

Улучшенный сухой водорастворимый клей состоит из водорастворимого аммонийного производного, полученного из продуктов гидролиза лигноцеллюлозы при повышенных т-ре и давлении. Клей содержит связанный азот в кол-ве 1—2,5%. А. Я.

79650 П. Диффузионная перегородка топливного отсека. Р и д, Б е с т (Fuel cell diffusion barrier. R e i d R o b e r t J., B e s t C h r i s E.) [The Firestone tire & Rubber Co.]. Пат. США 2713549, 2713550, 19.07.55

Внутренняя часть стенки неметаллич. топливного отсека имеет соприкасающийся с топливом слой из сополимера бутадиена с акрилонитрилом, за которым находится диффузионная мембрана из сополимера 30—80 вес. % винилхлорида и 20—70 вес. % акрилонитрила; этот сополимер содержит ⩽5% фракций, отклоняющихся от указанного выше состава. Далее расположен герметизирующий слой. По пат. 2713550 диффузионная мембрана изготовлена из сополимера 10—40 вес. % изобутилена и 60—90 вес. % акрилонитрила. На приложенном чертеже схема стенки (от топлива к наружным слоям) имеет следующую конструкцию: внутренний слой, нанесенный на киперную ткань из найлона, диффузионная мембрана, слой из сополимера бутадиена с акрилонитрилом, нанесенный на корд из найлона, герметизирующий слой на основе НК, усиливающий слой, наружная оболочка. Для последних двух слоев материал не указан. Б. К.

79651 П. Электрический проводник, имеющий изоляцию, содержащую поливиниловую смолу и пластификатор — дибутират-дикаприлат пентаэритрита. Г р и н х а л ш, М а р т е н с (Electrical conductor having insulation containing a polyvinyl chloride resin and a pentaerythritol dibutyrate dicaprylate plasticizer. G r e e n h a l g h M i l t o n S., M a r t e n s S t a n t o n C.) [General Electric Co.]. Пат. США 2708173, 10.05.55

Изолированный проводник, предназначенный для работы при 90° и обладающий улучшенными характеристиками по сопротивлению изоляции во влажных условиях при 60°, имеет металлич. сердечник и изоляцию, которая состоит из винильной смолы (поливинилхлорид или сополимер винилхлорида с винилацетатом) и пластификатора — дибутирата-дикаприлата пентаэритрита. Пластификатор содержит 0,1—0,5% ОН-групп и применяется в кол-ве 30—70% от веса винильной смолы. С. Ш.

79652 П. Материал для оболочек высокочастотных кабелей. К а г а н о в (Jacketing material for high frequency cables. K a g a n o f f S o l o m o n) [International Telephone and Telegraph Corp.]. Пат. США 2708215, 10.05.55

Высокочастотный коаксиальный кабель имеет расположенный в центре проводник, металлич. оплетку, окружающую этот центральный проводник, и слой диэлектрика (полиэтилена), расположенного между центральным проводником и оплеткой и плотно прилегающего к тому и другому. Поверх металлич. оплетки плотно накладывается наружная оболочка из неразрушающего полиэтилен термопластичного материала. Этот материал представляет собой способную шприцеваться пластич. композицию, состоящую из полимера (поливинилхлорида или сополимера винилхлорида с ⩽ 10% винилацетата) и полиэфира, который представляет собой продукт р-ции 1,3-бутандиола и себациновой к-ты. При получении полиэфира р-цию проводят до образования жидкого продукта с $n^{25}D$ 1,4686—1,4696. Материал оболочки имеет т-ру хрупкости (определяемую по стандартной методике) ⩽ —40°. С. Ш.

См. также: Общие вопр. 78330. Исходные продукты 79207, 79242, 79274. Физ.-хим. исслед. 78285, 78287, 78288, 78293, 78294, 78302, 78303, 78306, 78311, 78314—78317, 78319, 78320, 78336, 78348, 78350—78352, 78365. Анализ 78543, 78545. Полимеризац. смолы: получение 78331, 78332, 80187; процессы полимеризации 78337—78341, 78345, 78346, 79776; св-ва 78323, 78324; применение 79356, 79363. Конденсационные смолы: общие вопр. 78356, 78357; строение 78325; синтез 77613, 78097, 78098, 78361, 79694; применение 78327, 79332, 79333. Полиэфиры 78360. Полиамидные смолы 78366. Кремнийорганич. смолы 78329, 78343, 78344, 79334. Вспомогат. материалы 78335, 79198. Пористые материалы 79045, 79514. Анионообменные смолы 77786, 78395, 78396. Получение эфиров фосфорсодержащих кислот 79245

ЛАКИ. КРАСКИ. ЭМАЛИ. ОЛИФЫ. СИККАТИВЫ

79653. Лакокрасочная промышленность Финляндии (Maaliteollisuden nakӧaloja), Tekn. kemian aikakausilethi, 1954, **11**, № 8, 207—208, 211 (фин.; рез. англ.)

Краткий обзор успехов финской лакокрасочной пром-сти за 1953 г. М. С.

79654. Жирные кислоты для производства алкидных смол. Часть I, II.— (Fatty acids for the alkyd industry. Part I, II.—), Paint, Oil and Chem. Rev., 1955, **118**, № 13, 18—20, 22; № 14, 19—22, 24, 46 (англ.)

Часть I. Рассмотрены различные масла, пригодные для произ-ва жирных к-т, применяемых при синтезе алкидных смол. Описан состав и св-ва жирных к-т. Для алкидной пром-сти представляют интерес жирные к-ты со степенью ненасыщенности, обеспечивающей высыхание, не вызывая пожелтения и хрупкости пленки. Этим свойством обладают к-ты хлопкового и соевого масел. После очистки эти масла имеют йодные числа 130—140, содержат около 50% линолевой и миним. кол-во нежелательной линоленовой к-ты с тремя двойными связями, вызывающей изменение окраски пленки. Высокое содержание линоленовой к-ты в льняном масле делает его непригодным для алкидной пром-сти. В противоположность твердым животным жирам, жирные к-ты рыбьих жиров обладают слишком высокой степенью ненасыщенности, в связи с чем приме-

XUM

нение их ограничивается лишь для низших сортов алкидов. Жирные к-ты дегидратированного касторового масла не применяются главным образом из-за высокой цены. Жирные к-ты сафлорового масла, содержащие большое кол-во линолевой к-ты, а также жирные к-ты кокосового масла, представляющие смесь к-т C_6 — C_{18}, представляют интерес для синтеза смол. Важным источником пригодных для алкидов жирных к-т является талловое масло, состоящее из равных кол-в линолевой и олеиновой к-т и незначительного кол-ва (~ 10%) ненасыщ. к-т. Рекомендованы к-ты с содержанием 40—60% линолевой, $\leqslant$ 5% линоленовой к-ты с тремя двойными связями и незначительным кол-вом олеиновой, стеариновой и пальмитиновой к-т, играющих роль пластификаторов. Допускаются также 1—2% смоляных к-т. Обсужден вопрос о влиянии на свойства алкидов положения двойных связей в жирных к-тах.

Часть II. Описаны методы анализа жирных к-т (определение иодного и кислотного чисел, числа омыления, показателя преломления, уд. веса и т. п.). М. В.

79655. О нафталино-формальдегидных смолах. Ратникова К. И., Душкина В. Г., Тр. Харьковского Политехн. ин-та, 1954, **4**, 181—187

Получены нафталино-формальдегидные смолы (I) действием CH_2O (формалина) на нафталин (II) в присутствии 0,5—1 моля H_2SO_4 на 1 моль **II** при эквимолекулярном отношении CH_2O к **II**. Полученные **I** обладают более высокой светопрочностью, водо- и щелочестойкостью, чем новолачные фенольные смолы, а также высоким пробивным напряжением (от 30 до 69 *мм*²), хорошо растворимы в ароматич. углеводородах, эфире, дихлорэтане и скипидаре. Авторы рекомендуют применять их для мебельных лаков. Л. П.

79656. Терефталевоглицериновые полиэфиры — пленкообразователи. Коган А. И., Китайгородский М. М., Ж. прикл. химии, 1956, **29**, № 4, 628—632

Исследовалось применение терефталевой к-ты (I) для синтеза пленкообразователей. Синтезировали терефталевоглицериновый полиэфир (II) из **I** и глицерина (**III**) при избытке **III** (мол. соотношение **I** : **III** от 1 : 2 до 1 : 10) при т-ре 230—250° и осаждении водой из такого р-ра полиэфира в глицерине, плавкого и растворимого продукта. **I** получали окислением *n*-ксилола (т. пл. 13,5°) р-ром $KMnO_4$. При растворении полиэфира в двойном весовом кол-ве р-рителя (смесь C_6H_6 с CH_3OH 1 : 1, или диоксан) приготовляли лак. Р-р **II** наносили тонким слоем на стеклянные и Al-пластинки, нагревали 1—2 часа при 150—160° и определяли хим. и механич. свойства пленок. Исследования показали, что пленки полиэфиров переходят при термич. обработке в неплавкое и нерастворимое состояние, причем пленки имеют значительную упругость и твердость. Проведены также опыты по прямой конденсации **I** с **III** при темп. смеси до 230—250° в течение 1,5—2 часа. При мол. соотношении **I** : **III** = 1 : 1,8 получается плавкая и растворимая алкидная смола, переходящая в неплавкое состояние при дальнейшем нагревании, при мол. соотношении **I** : **III** = 1 : 1,6 полная однородность не достигается, пленки водостойки. Свойства полиэфиров в этих случаях были подобны свойствам полиэфиров, получавшихся по первому способу, небольшое кол-во жирных к-т подсолнечного масла повышало упругость полиэфиров, не уменьшая их твердость и уменьшая тангенс угла диэлектрич. потерь; увеличение кол-ва к-т или масел увеличивало значение последнего и уменьшало твердость пленок. Б. Ш.

79657. Использование эпоксидных смол в поверхностных покрытиях. Хоппер (The use of epon resins in surface coatings. Hopper T. R.), Paint, Oil and Chem. Rev., 1954, **117**, № 14, 15—18 (англ.)

Эпоксидные смолы (I) используются тремя способами: 1) как термореактивные, в сочетании с фенолформальдегидными (I/II) или мочевиноформальдегидными (I/III) смолами; 2) в виде эфиров одноосновных, или некоторых двуосновных к-т или канифоли; 3) в сочетании с аминами, или некоторыми амидами (напр., полиамидными смолами) в покрытиях, отверждающихся как при комнатной, так и при повышенной т-ре. ЭС с т. пл. 127—133° и 145—155° и мол. в. 2900 и 3750 («эпон 1007 и 1009») применяются по первому способу, смолы с т. пл. 95—105° и 127—133° («эпон 1004 и 1007») — по второму и смола с т. пл. 64—76° и мол. в. 900 («эпон 1001»)— по третьему. **I/II** и **I/III** стойки к щелочам, к-там, моющим средствам, р-рителям, многим химикатам, употребляющимся в промсти, и к воде. **I/II** придают лучшую стойкость, но темнее и требуют более высоких т-р отверждения, чем **I/III**. В **I/II** требуется небольшая добавка H_3PO_4, как катализатора полимеризации, а также бутвара или силиконовой смолы для улучшения текучести (розлива). Эти добавки вводят в виде 10%-ного бутанольного р-ра. Промежуточные слои покрытия сушат 10 мин. при 149°, а последний слой — 1 час при 177°. **I/III** не требуют при изготовлении добавок и позволяют готовить на них белые эмали. Эфиры **I** с канифолью окрашены в бледно-янтарный цвет и имеют т. пл. 130—140°; применяются для изготовления масляных лаков. Жирные к-ты образуют с ЭС связующие, аналогичные алкидным смолам, но более химически стойкие. Интерес представляют также эфиры уксусной, *n-трет*-бутилбензойной к-ты, димеризованной канифоли, малеинового ангидрида. С увеличением жирности эфиров уменьшается твердость, глянец, хим. стойкость пленок. Жирные к-ты тунгового масла и фталевый ангидрид для модифицирования эфиров не пригодны из-за склонности получаемых продуктов к желатинированию. Указаны соотношения отдельных компонентов составов на основе **I** и области их применения. М. Г.

79658. Эпокси-модифицированные эфиры канифоли. Остин, Дру (Epoxy modified rosin esters. Austin R. O., Drew John), Paint, Oil and Chem. Rev., 1954, **117**, № 11, 15—17, 35—37 (англ.)

Описаны смолы под названием «эплекс» (I), представляющие собой продукты взаимодействия эпоксидных смол с канифолью, или с ее производными. Пленки **I** имеют хорошую адгезию и эластичность, имеют низкую кислотность, хорошо совмещаются с разнообразными смолами и высыхающими маслами и, в отличие от обычных эпоксидных смол, лучше (или полностью) растворяются в нефтяных р-рителях. **I** 10 и 14 могут применяться для изготовления как летучих, так и масляных лаков, **I** 16 — только для летучих, а **I** 15 и 17 — только для масляных лаков. Приведены характеристики отдельных смол **I**. Летучие лаки, изготовленные на этих смолах, очень хороши в эксплуатации, образуют пленки стойкие к растрескиванию, поддаются шлифовке, хорошо сохраняют окраску и сравнительно дешевы. Масляные лаки требуют непродолжительного времени варки и после высыхания образуют прочные водо- и щелочестойкие пленки. **I** хорошо смачивают частицы пигментов. В таблицах приведены составы, режимы варки и результаты испытаний лаков. М. Г.

79659. Сырьевые материалы для новых связующих для латексных красок. Пьюфал (Raw materials for new latex paint vehicles. Pufahl A. E.), Amer. Paint, J. 1954, **39**, № 3, 76, 78, 80, 82—84, 96; Paint and Varnish Prod., 1955, **45**, № 1, 23—27, 68 (англ.)

Сообщение фирмы о крупнотоннажном выпуске дешевых мономеров: винилацетата, бутадиена, стирола, акрилонитрила, хлорвинила и винилденхлорида, пригодных в качестве исходных материалов для изготовления связующих для водоэмульсионных красок. Получение необходимых пленкообразующих свойств (хорошей адгезии эластичности, водо- и щелочестойкости) достигается сополимеризацией указанных мономеров с другими, напр., винилацетата с этиловым, бутиловым и 2-этилгексиловым эфирами акриловой и малеиновой к-т, или виниловыми

эфирами пропионовой, масляной и 2-этилгексановой к-т. Заметное увеличение адгезии вызывают добавки 2—5% ледяной акриловой или 5% кротоновой к-т. Повышение химстойкости обеспечивается введением до 1% винилкротоната, являющегося активным сшивающим агентом. Отмечается возможность успешного применения, без модификации, индивидуальных полимеров этилакрилата и винилизобутилового эфира. К. Б.

79660. Использование новых поливинилацетатных эмульсий при изготовлении красок. Хауэлл (Utilization of new polyvinil acetate emulsions in paints. Howell D. D.), Amer. Paint J., 1955, **40**, № 12, 34, 36 (англ.)

Отличительной особенностью нового вида поливинилацетатных (I) эмульсий является малый размер частиц, приближающий их по свойствам к связующим, способным полностью покрывать частицы пигмента. Наиболее мелкодисперсный пигмент TiO_2 имеет диам. частиц ~ 0,2 μ, инертные же пигменты — 30—50 μ. Частицы новых I эмульсий имеют диам. ~ 0,1 μ, благодаря чему значительное кол-во их окружает частицы пигмента. Испытаниями свободных пигментированных пленок I эмульсий на растяжение было установлено значительное повышение прочности красочных покрытий при наличии частиц малых размеров. Увеличение кол-ва пигмента в эмульсии повышает прочность пленки на растяжение до определенного предела, после которого прочность падает. Было найдено, что эмульсии с мелким размером частицы нанесенных на старую краску, обладают большей атмосферостойкостью по сравнению с обычными эмульсиями. Предположено, что мелкие частицы, проникая в поры мелеющей пленки, образуют под ней новое покрытие на свежей поверхности. Наличие частиц малого размера обеспечивает компактность и, создавая сплошность пленки, повышает прочность и эластичность ее. I эмульсии обладают светлой окраской и могут быть использованы для изготовления красок светлых тонов. По сильному блеску и гладкости поверхости подобны эмалевым покрытиям. Благодаря хорошей водостойкости могут быть использованы для наружных работ. Указанные свойства резко отличают новый вид эмульсий от обычных I эмульсий. М. В.

79661. Опыты по использованию барита из Румынской Народной Республики для получения минеральных пигментов. Савул, Абаби, Бранеште, Идричану (Incercări de valorificarea baritinei din R. P. R. in vederea obţinerii de pigmenţi minerali. Savul M., Ababi V., Branişte C., Idriceanu Tr.), Studii şi cercetări ştiinţ., 1953, **4**, № 1-4, 197—212 (рум.; рез. русс., франц.)

Исследована возможность использования местных баритов (I) с низким содержанием $BaSO_4$ (~ 73—80%), высоким содержанием SiO_2 (до 9,64%) и значительным содержанием CaF_2 (до 4,58%) для получения BaS. I подвергался восстановлению различными углями при т-рах 650—850° в течение 1,5—2 часа. Установлено, что максим. выход BaS (~ 90%) дает древесный уголь в кол-ве 30—40% при 750—800° и длительности восстановления ~ 2 час. Полученный BaS использовался для приготовления литопона, для которого была установлена оптимальная т-ра прокаливания — 800—900° в течение 1,5 час. Продукт отличался белым цветом, мелкозернистостью, хорошим масляным показателем (20,86 *г*) и покрывной силой. Остаток, полученный после извлечения BaS из I, наряду с углем содержит 36,8% $BaSO_4$ и 15,75% других солей Ba в виде $BaSO_3$, $BaCO_3$, $BaSiO_3$, легко растворимых в HCl. Последние могут быть использованы для получения $BaCl_2$. Я. М.

79662. Цинковая пыль в качестве защитного пигмента. Родер (Zinkstaub als Schutzpigment. Roder O.), Farbe und Lack, 1956, **62**, № 2, 51—58 (нем.)

Описаны свойства, произ-во и возможность применения различных типов краски на Zn-пыли, которую получают путем расплавления и возгонки металлич. Zn в атмосфере интерного газа и тщательного регулирования т-ры, или при помощи атомизации металлич. Zn или в качестве побочного продукта при произ-ве Zn. Рекомендуется Zn-пыль смешивать со связующим и другими компонентами незадолго до применения, для получения покрытия лучшего качества. Zn-пыль реакционноспособный пигмент, возможны хим. р-ции с другими компонентами, кол-во разбавителя должно быть максимально ограничено. Для распыления, дополнительное кол-во разбавителя следует вводить непосредственно перед наполнением пистолета-распылителя. При выборе соответствующего связующего красочные составы на Zn-пыли получаются легко, они не требуют особого перетира, необходим подходящий тип смесителя. Для сушки нужно добавлять обычные сиккативы, за исключением случаев применения связующих, которые высыхают в процессе испарения разбавителей. Краску на Zn-пыли при соблюдении соответствующих условий можно смешивать с другими пигментами. Среднее содержание в Zn-пыли металлич. Zn 95—97%, размер частиц стандартного сорта ~ 44 μ, высокодисперсного 2,4 μ. Для металлич. конструкций получила применение пигментная смесь, состоящая из 80% Zn-пыли и 20% ZnO; для грунтовки применяют 78—81% пигмента и 19—22% связующего на льняном масле (89—91% льняного масла, 4—5% разбавителя и 5—6% сиккатива) или на фенольной смоле. Другой пример: 61—65% пигмента, 35—39% связующего (алкидные смолы). Покрытия очень прочны, имеют хорошую адгезию, легко наносятся кистью или распылением даже на оцинкованную поверхность, стойки к истиранию, очень укрывисты, имеют хороший внешний вид, совершенно светонепроницаемы, нетоксичны, предохраняют от ржавчины железо и сталь. Высокопигментированные Zn-пылью краски на полистироле, изомеризованном каучуке или хлоркаучуке все более широко применяются в качестве защитных покрытий для металлов и особенно для подводных покрытий, Zn-пыль применяется для грунтовочных покрытий по дереву. Б. Ш.

79663. Бентоны и их применение в лакокрасочной промышленности. Хофштадт (Die Bentone und ihre Verwendung in der Farben-und Lackindustrie. Hofstadt Carl Ernst), Farbe und Lack, 1956, **62**, № 3, 96—100 (нем.)

Описаны получение и применение в лакокрасочной пром-сти нового класса хим. соединений, названных бентонами или органофильными бентонитами, которые получают при р-ции ионного обмена органич. солей с бентонитом — алюмосиликатной глиной, напр. монтмориллонитом, общей ф-лы $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O + {}_xH_2O$. Выдающиеся свойства их заключаются в возможности набухания в органич. жидкостях и образовании тиксотропных щелей. Приведена схема произ-ва бентонов. Последние для приобретения свойства оптим. набухаемости в органич. среде должны быть очень хорошо диспергированы; для этого применяют шаровые и колл. мельницы. Бентоны улучшают кислото-, щелочестойкость и другие защитные свойства покрытий вследствие понижения способности пленок смачиваться. Они не влияют ни на процессе пленкообразования, ни на адгезию пленок с подложкой. Между конц-ией бентона и долговечностью его гелеобразной структуры существует строго ограниченное соотношение в виде критич. конц-ии, при которой гель бентона способствует получению хорошей, устойчивой пигментной суспензии и которая, как правило, в типовых красочных составах для покрытий составляет 350—400 *г* на 100 *л* краски. Сольватация пигментных частиц связующим с помощью бентонового геля приостанавливает их мигрирование в сырой пленке и благодаря этому предотвращается оседание или всплывание их. Б. Ш.

79664. Защитная окраска металлических конструкций. Берруто (Verniciatura e protezione delle installa-

zioni fisse. Berruto Bartolomeo), Pitture e vernici, 1955, 11, № 9, 575—580 (итал.)

Рассмотрены различные виды противокоррозийных красок, содержащих Pb и Zn, их сравнительные достоинства и недостатки, механизм действия и методика испытаний. Вкратце рассмотрены также покрытия на основе $SrCrO_4$ и Al, в которых противокоррозийные свойства сочетаются со светозащитными (блестящей поверхностью). З. Б.

79665. Современное развитие противообрастающих красок. Александер (Recent developments in antifouling paints. Alexander Allen L.), Organ. Finish., 1955, **16**, № 9, 5—10, 12 (англ.)

Статья обзорного характера. Б. Ш.

79666. Красочные составы, образующие узорчатые покрытия. Олсбрук (Paints with patterns. Allsebrook W. E.), Paint Manufact., 1956, **26**, № 3, 73—76 (англ.)

Покрывные составы, придающие поверхности неровный, узорчатый вид, называют текстурными. Морщинистые лаки горячей сушки (т-ра $> 120°$) получили широкое распространение. Лаки получают на основе алкидов, содержащих дегидратированное касторовое или тунговое масло, или из смесей алкидов с сырым тунговым маслом, при добавлении 0,2% Co-сиккатива. Белые морщинистые лаки получают из алкидов со слабо полимеризованным (49%) дегидратированным касторовым маслом и рутила TiO_2. Цветные составы обычно получают на основе масляных алкидов (смесь тунгового масла с льняным, 1: 3) модифицированных фенольными смолами. Матовые лаки применяются реже, чем блестящие, так как более высокое содержание пигмента препятствует образованию морщинистости и в то же время это требует введения сырого тунгового масла. Более толстые покрытия способствуют бо́льшей морщинистости. Составы для покрытий часто проявляют склонность к уменьшению образования морщинистости в процессе хранения под влиянием сиккативов; поэтому рекомендуется смешивать сиккативы с лаком непосредственно перед применением. Полихроматич. составы для отделки пигментируют металлич. порошками, коричневые — газовой сажей и красной окисью железа. Дальнейшим развитием этих покрытий явились «кованые» покрытия узорчатого типа, лучшими из которых являются составы, содержащие светлые красящие в-ва. Покрытия наносят при помощи автоматич. распыления в электростатич. поле. Для деревянных и других поверхностей применяют составы воздушной сушки. Кратко сообщается о многоцветных структурных покрытиях (мульти-окрашенные покрытия), о лаках, дающих эффект кристаллизации, о вуалевых покрытиях типа паутины хорошо имитирующих мрамор и получаемых при распылении высокомолекулярных в-в растворенных в очень летучих р-рителях, напр., ацетоне, о лаках, образующих сетку искусств. трещин. Покрытия с перламутровым, жемчужным блеском получают на основе кристаллов гуанина из рыбьей чешуи, которые до применения сохраняют в виде 11%-ной дисперсии в нитролаке. Б. Ш.

79667. О влиянии различных хлоридов металлов на тунговое масло. Пти, Каз (Note de laboratoire. Action de divers chlorures minéraux sur une huile d'aleurites. Petit Jean, Cazes Loë), Bull. Soc. chim. France, 1954, № 11—12, 1428—1429 (франц.)

Изучение действия различных хлоридов металлов ($AlCl_3$, $SnCl_4$, $TiCl_4$, $SbCl_3$, $FeCl_3$, $ZrCl_4$, $BiCl_3$), а также $AsCl_3$, $SiCl_4$, PCl_3, BF_3 на тунговое масло показало, что соединения, катализирующие р-цию Фриделя — Крафтса, вызывают полимеризацию масла. М. С.

79668. Алюминий- и цинкстеарат в производстве красящих веществ. Мейер (Aluminium- und Zinkstearate in Anstrichmitteln. Meyer G.), Chem. Rundschau, 1954, 7, № 13, 252—253 (нем.)

Дано краткое описание получения металлич. солей высших жирных к-т, указаны их свойства и ценные качества алюминийстеаратов (I) и цинкстеаратов (II): малая величин частиц (часто в пределах немногих μ), большой насыпной объем, хорошая кроющая способность, гидрофобность, способность некоторых типов к гелеобразованию, нерастворимость в полярных р-рителях. Описано применение I и II в качестве противооседающих средств, в особенности в отношении тяжелых пигментов, и средств для сообщения матовости покраскам. В первом случае частицы пигмента окружаются легкой оболочкой геля стеарата, препятствующей осаждению пигмента, или дающей возможность легкого переведения пигмента во взвешенное состояние в случае образования осадка при хранении. Во втором случае необходимо получение геля I в виде мельчайших частичек, которые при покраске должны находиться на верхней поверхности пленкообразующего, обеспечивая светорассеяние (матовость) пленки. Г. Ш.

79669. Адгезия поверхностноактивных молекул к металлической поверхности. Уотерхаус, Шулман (The adhesion of amphipathic molecules to metal surfaces. Waterhouse R. B., Schulman J. H.), J. Oil and Colour Chemists Assoc., 1955, **38**, № 10, 646—654 (англ.)

Изучалась структура простых молекул поверхностноактивных в-в и их адгезия к меди, алюминию и железу по измерению краевых углов и изменению коэфф. трения. Выявлено, что адгезия связана с различными типами адсорбции пленки к металлич. поверхности и зависит от природы конечных групп в молекуле. Механич. свойства пленок также различны. Т. Ф.

79670. Основные принципы нанесения лакокрасочного покрытия. Джонсон (Principles of paint application. Johnson E.), Electroplat. and Metal Finish, 1955, **8**, № 12, 438—439 (англ.)

Общие сведения о технологии окрасок металла. М. В.

79671. Об образовании пузырей на лакокрасочных покрытиях. Рик (Zur Blasenbildung in Anstrichstoffen. Rick Anton W.), Dtsch. Farben-Z., 1956, **10**, № 4, 122—125 (нем.)

Рассматриваются причины пузырения лакокрасочных покрытий. Почти во всех случаях оно происходит под влиянием давления газа, развивающегося под пленкой; источником газообразования может быть воздух, пары воды, образующиеся вследствие сырого грунта, пары р-рителей и процесс разложения покрывного состава. Бо́льшая часть случаев пузырения происходит от воздействия воздуха, заключенного в массе покрытия. Пузырение предполагается у в-в пластич. типа, в непластич. пленках оно почти не наблюдается, в этом случае наступает растрескивание покрытий. Пузырение, являющееся следствием повышения газового давления под пленкой, или в массе пленки, связано с режимом процесса сушки. Давление водяных паров в смеси с воздухом насыщенным ими может повысить общее давление почти на 0,5 *ати* при т-ре 50°, при более высокой т-ре развивается еще большее избыточное давление. Обсуждается влияние различных р-рителей на пузырение покрытий. Б. Ш.

79672. Нанесение жидких составов для покрытий. Зан (The flow coatings of organic finishes. Zahn E. A.), Plating, 1955, **42**, № 10, 1266—1267 (англ.)

Обсуждение метода нанесения покрытий из жидких составов распылением под низким давлением. Б. Ш.

79673. Окись меди в противообрастающих покрытиях. Монторфано (L'ossido rameoso nelle pitture antivegetative. Montorfano N.), Pitture e vernici, 1955, **11**, № 9, 587—788 (итал.)

Защитные свойства окраски судовых корпусов зависят от кол-ва красной Cu_2O; примесь CuO безразлична, а примесь металлич. Cu вредна, т. е. медь может образовать с железом корпуса гальванич. пару и разрушить металл. Хороший рыночный продукт должен содержать 90—97% Cu_2O; содержание CuO определяется по изменениям в восстановительной способности закиси. З. Б.

XUM

79674. Органические покрытия для гальванически покрытых изделий. Фуллер (Organic coatings for electroplaters. Fuller Wayne R.), Plating, 1955, **42**, № 10, 1271—1272 (англ.)

Обзорная статья о типах прозрачных лаковых покрытий, бесцветных и окрашенных, наносимых на не железные поверхности для защитных и декоративных целей. Б. Ш.

79675. Скрипичный кремонский лак. Оберберг (Der Cremoneser Geigenlack. Oberberg Woldemar), Instrumentenbau-Z., 1954, **8**, № 12, 318—319; **9**, № 2, 36—39 (нем.)

Кратко описан процесс механич. обработки скрипичной древесины перед лакировкой. При действии солнечных лучей на пленку кремонского скрипичного лака, нанесенного на деку соснового дерева, пленка приобретает золотистый оттенок. Особенно красивого золотистого оттенка удается добиться на клене. Пленки скрипичного лака гигроскопичны благодаря присутствию водорастворимой краски, получаемой из крапового корня (*krappwurze'*). В некоторых случаях перед применением кремонского лака инструменты покрывают тонким слоем масляного лака на скипидаре или грунтуют горячим маслом. Приводятся также другие возможные составные части итальянских скрипичных лаков и их свойства. Начало см. РЖХим, 1955, 53746. Н. А.

79676. Применение электронной микроскопии для жиров и масел. Часть I. Исследование лаковых пленок. Кауфман, Гулинский (Anwendungen der Elektronen-Mikroskopie auf dem Fettgebiet I. Die Untersuchung von Anstrichen. Kaufmann H. P., Gulinsky E.), Fette und Seifen, 1955, **57**, № 12, 1007—1010 (нем.: рез. англ., франц. исп.)

Обсуждаются вопросы применения электронной микроскопии для исследования лакокрасочных материалов и покрытий. Электронный микроскоп позволяет наблюдать незначительную морщинистость, пористость, коллоидальные масляные частицы, первичную и вторичную стадии процесса пленкообразования, влияние облучения, влажности, пигментирования, процессы полимеризации, изменения пленок от атмосферных влияний, воздействия химикалиев и т. д. Предварительные опыты определили дальнейшее направление исследований. Б. Ш.

79677. Об анализе металлических мыл. Марведель (Ein Beitrag zur Analyse von Metallseifen. Marwedel Georg), Farbe und Lack, 1956, **62**, № 3, 92—96 (нем.)

Предложен простой метод прямого колич. осаждения оксалатов металлов из р-ров металлич. мыл в углеводородах — резинатов, нафтенатов, линолеатов и изооктанатов. 50%-ные р-ры анализируемых мыл в тестбензине, ксилоле, толуоле или бутаноле набрызгивают на тонко распыленную щавелевую к-ту и нагревают 10—20 мин. до 100° для ускорения полного образования оксалатов. Осажденные мылообразующие к-ты с частично испаряющимися р-рителями поглощаются избытком порошка щавелевой к-ты. Оксалат или смеси оксалатов выделяются непосредственно на фильтре или фильтровальном тигле при промывке 50 *см*³ спирта, толуола или их смесью, которые приливают отдельными, нагретыми до кипения порциями, по 10 *см*³. В фильтрате, кроме избытка щавелевой к-ты, находятся мылообразующие к-ты, которые можно идентифицировать после удаления р-рителей и щавелевой к-ты. Оксалат, находящийся на фильтре, напр., PbC_2O_4, образовавшийся из октаната свинца, высушивают и взвешивают; оксалаты свинца и бария, находящиеся на фильтровальном тигле, рекомендуется превращать в сульфаты при помощи горячей разб. H_2SO_4. Посредством более или менее сильного прокаливания можно получать карбонаты и окиси из оксалатов Ba, Ca, Ce, Co, Mg, Mn, Pb и Zn. Метод неприменим для р-ров Al-, Fe- и Zn-мыл. Можно легко разделять выпавшие из р-ров металлич. мыл смеси оксалатов, напр. Pb-Co-оксалат, Ca-Co-оксалат и другие. Б. Ш.

79678. Утрата способности к высыханию в процессе старения. Нейс, Уокер (Loss of drying on aging. Nace Donald M., Walker William C.), Industr. and Engng Chem., 1954, **46**, № 4, 769—773 (англ.)

Установлено, что типографские краски, пигментированные красочными лаками (фарблаками) (**I**), с гидратом окиси алюминия в качестве субстрата, могут утратить способность к высыханию в процессе старения вследствие высокой кислотности **I**, влажности воздуха, введения в качестве смачивающего агента ализаринового масла и высокой кон-ции в **I** красителей, являющихся солями сложных ароматич. сульфокислот. Утрата способности к высыханию может происходить согласно одному из двух механизмов: гидрат окиси алюминия содержит довольно много воды, которая образует тонкую пленку вокруг частиц **I** на границе их о связующим. Эта пленка растворяет в себе к-ты, содержащиеся в пигменте, и при достижении большой кислотности может экстрагировать из органич. связующего кобальт, сикативирующий масло. Несмотря на предварительную сушку гидрата окиси алюминия с целью уменьшения в нем содержания воды красочные лаки снова легко поглощают ее, если находятся во влажной атмосфере, 2) сульфокислоты, получающиеся из смачивающих агентов, напр. ализаринового масла или при закреплении красителей на субстрате, растворяются в масляном связующем и реагируют с тяжелыми металлами, в частности с кобальтом, образуя нерастворимый продукт, осаждающийся на поверхности пигмента. Закрепление красителей происходит особенно слабо, если конц-ия их в лаке велика. Указаны мероприятия, позволяющие избегнуть утрату способности типографских красок к высыханию. М. Г.

79679. О применении защитных покрасок. Кучер (Über die Anwendung von Schutzanstrichen. Kutscher Ulrich), Brauerei, 1955, **9**, № 29—30, 171—172; Branntweinwirtschaft, 1955, **77** № 8, 144 (нем.)

Защитные покраски подразделяются на 4 группы: 1) масляные (в настоящее время на рафинированном рыбьем жире), 2) лаки на искусств. смолах (фенол и виниловые смолы), 3) лаки из хлорированного каучука, 4) смеси из первой и второй групп. Для защиты стали от коррозии наилучшим покрытием оказалось такое, в котором в качестве грунтовки применялась виниловая смола, а покраской служила та же смола в виде пленки толщиной в 0,125 *мм*. Хорошими оказались смеси деревянного масла с феноловыми смолами. Для борьбы с вредителями к краскам добавляются Cu, B, A, Co, а также органич. в-ва: крезол, триоксиметилен, сернистый хлорамин, *о*-оксихинолин и другие дезинфицирующие в-ва. Некоторые из них непригодны для пищевой пром-сти из-за передачи запаха продуктам. Во избежание плесневения рекомендуется добавление 2,5% фтористого аммония (для холодильных установок) и 1,5% фтористого натрия в водн. растворах. Л. Ш.

79680. Упругая деформация лакокрасочных покрытий в зависимости от времени и температуры. Брант (The linear visco — elastic behaviour of paint films as a function of time and temperature. Brunt N. A.), J. Oil and Colour Chemists' Assoc., 1955, **38**, № 10, 624—643, Discuss. 643—645 (англ.)

См. РЖХим, 1956, 37745.

79681. Оценка органических покрытий, применяемых для катоднозащищенных бытовых резервуаров для горячей воды. Бранд, Финк, Хадсон, Миллер (An evaluation of organic coatings for use in cathodically protected domestic hot — water tanks. Brand B. G., Fink F. W., Hudson G. A; Mueller E. R.), Paint and Varnish Prod., 1956, **46**, № 1, 25—32 (англ.)

Основными требованиями, предъявляемыми к органич. покрытиям катоднозащищенных бытовых резервуаров для

горячей воды, являются щелочестойкость и водонепроницаемость (особенно — первая). При нанесении органич. покрытия на катодную подложку вода способна проникать через него, переводя в р-р ионы и образуя щел. р-р. Достаточно конц. р-р разрушает щелочечувствительные материалы; выделение водорода на катодных участках не влияет на покрытия. Покрытия на основе очень щелочестойких эпоксифенольных смол можно применять на катоднозащищенных поверхностях резервуаров для горячей воды. Пузырение в этом случае не оказывает заметного влияния на электрич. стойкость пленок, но пузырение щелочестойких покрытий прогрессирует со временем и может привести к полной потере адгезии покрытия. Определялась возможность разработки системы покрытий для применения в случаях с высокой плотностью тока. Испытаны покрытия на основе бутадиенстирола, окисленного асфальта, эфиров эпоксисмол, непигментированных и пигментированных всплывающим (склонном к лифингу) Al-порошком для повышения щелочечувствительности покрытия, на основе эпоксифенольных смол (в том числе пигментированных TiO_2), фенольных смол и поливинилхлорида. Все покрытия, избранные для оценки, были известны, как покрытия очень стойкие к воздействию горячей воды. Стиролбутадиен показал сильное пузырение в горячей воде, фенольные покрытия и эпоскиэфирные, пигментированные Al-порошком, имели плохую щелочестойкость и полностью разрушались после испытания в течение 200 час. Непигменитированные покрытия на основе эфиров эпоксисмол только слегка подвергались щел. воздействию так же, как окисленный асфальт. Бутадиенстирольная система покрытия является щелочестойкой, подобно эпоксифенольным и винилхлоридным покрытиям. Исследовали пигментирование для возможности максим. уменьшения пузырения, при щелочестойкости покрытия. Проницаемость покрытий, пигментированных TiO_2 в кол-ве $>$ 20% по объему, сильно увеличивается, но при 50% TiO_2 несколько уменьшается пузырение, сравнительно с покрытиями, пигментированными TiO_2 в кол-ве 30 и 40%. Б. Ш.

79682. **Экспрессные методы химического анализа материалов с нитропокрытиями.** **Хорошая Е. С., Ковригина Г. И., Егорова Н. И., Дридзе С. М.**, Н.-и. тр. Центр.-н.-и. ин-та заменителей кожи, 1954, 6, 95—101

Описаны экспрессные методы определения кол-ва пленкообразующих и содержания пластификатора в нитропокрытиях, нанесенных на материалы, применяемые в переплетном произ-ве. Кол-во пленкообразующих на 1 $м^2$ материала определяют обработкой окрашенного образца ацетоном путем взбалтывания его совместно со стеклянными шариками в банке с притертой пробкой. Обработка производится 2 мин. и повторяется еще раз для материалов с большой толщиной покрытия. После обработки производится ополаскивание чистым ацетоном. Обработку окрашенной бумаги производят в течение 1 мин. Содержание пластификатора определяют трехкратной 10-минутной обработкой бензолом или спиртом. Все определения производятся при $\sim$ 20°. М. Г.

79683. **Соотношение между блеском и шероховатостью поверхности лакокрасочных пленок.** **Хесс** (The relationship between gloss and surface roughness of paint films. Hess M.), J. Oil and Colour Chemists' Assoc., 1956, **39**, № 3, 185—192 (англ.)

Показано, что существует измеримая взаимосвязь между шероховатостью поверхности и степенью блеска или матовостью лакокрасчных пленок. Исходя из этого предложен метод, который особенно пригоден для предопределения срока службы пленок в зависимости от увеличения шероховатости их поверхности. Описан новый тип прибора, с помощью которого исследовали шероховатость, неровности поверхности. Таким прибором служит механич. электронный прибор «профилометр», который позволяет легко и быстро получать объективные результаты исследования разрушения покрытий в атмосферных условиях, независимые от наблюдателя. Б. Ш.

79684. **Оценка светопрочности пигментов.** **Варли** (Measuremen of the light fastness of pigments. Varley D.), Australas. Manufacturer, 1955, **40**, № 2070, 58—59, 61—62, 65—66 (англ.)

Кратко обсуждаются вопросы разработки стандартных шкал, применения 10-бальной и других шкал для сравнительной оценки светопрочности пигментов, особенно органических. Б. Ш.

79685. **Исследование поведения красочных покрытий с белыми пигментами в пяти разных климатических условиях.** **Герет** (Versuche über das Verhalten von Anstrichen mit verschiedenen Weisspigmenten an fünf klimatisch verschiedenen Standorten. Geret H.), Schweiz. Arch. angew. Wiss. und Techn, 1954, **20**, № 1, 18—24 (нем.)

Опыты велись с разными комбинациями белых пигментов: с двумя видами титановых белил, одним — сурьмяных и двумя — цинковых белил. В качестве связующих использовали алкидную смолу (50% фталата и 50% жирных к-т льняного масла) с вязкостью 50%-ного р-ра 2000 *спуаз* и стандойль (85% полимеризованного льняного масла и 15% уплотненного древесного масла) с вязкостью 4500—5000 *спуаз*. Климатич. зоны были взяты следующие: у Давоса на высоте 1667 *м* над уровнем моря, у Бадена — на высоте 432 *м*, в Базеле — 273 *м*, в Беллинзоне — 232 *м* и в Люцерне — 439 *м*. Определялись следующие показатели: степень меления, потеря блеска и общее ухудшение внешнего вида покрытия. В результате испытаний выявились наиболее благоприятные комбинации пигментов и связующих. Оказалось также, что высокогорный климат оказывает меньшее разрушающее влияние на покрытие, чем среднеклиматич. зона. Наибольшее разрушение оказали климатич. условия городов Базеля и Люцерна. Г. Б.

79686. **Изучение иризирующего вещества из рыбных чешуек. III.** **Обата, Марутани** (魚鱗箔の研究・III. 小幡弥太郎，丸谷貞次郎），日本水產學會誌，Нихон суйсан гаккайси, Bull. Japan Soc. Scient. Fisheries, 1953, **19**, № 5, 639—642 (япон.)

Жемчужную эссенцию готовят из блестящего иризирующего (радужного) материала, отделяемого от чешуек некоторых видов рыб типа сельди. Путем микроскопич. исследования показано, что эссенция, приготовленная из чешуи сельди Тахи-уо и Хоккайдо, после очистки додецилбензолсульфонатом натрия или полиэтиленгликолем (в качестве эмульгирующего агента) не уступает как средство для иммитации жемчуга эссенции из чешуек сельди американского атлантического побережья. Часть II, см. Bull. Japan Soc. Scient Fisheries, 1950, **16**, 141—144 (япон.) М. Г.

79687. **Силиконовые полировочные составы для мебели.** **Рейлли, Браун** (Silicone furniture polishes. Reilly Thomas H., Brown Donald V.), Soap and Chem. Specialties, 1955, **31**, № 7, 137—140, 165 (англ.)

Указано на высокое качество мебельных силиконовых полировочных составов. Ф. Н.

79688. **Цвет в процессе многоцветного печатания.** **Кук** (Color by overprinting. Cooke Donald E.), Paper. Film and Foil Converter, 1955, 29, № 4, 24—25; Print. Equipm. Engr, 1954, **85**, № 1, 49, 50, 52 (англ.)

Кратко описан процесс многоцветного печатания, состоящий в основном в последовательном наложении двух или более слоев просвечивающих, прозрачных типографских красок. Сообщается об издании книги «Цвет в процессе многокрасочной печати». Б. Ш.

79689. **Специальные чернила для автоматических ручек.** **Гулд** (Specialty ball point inks and pens. Gould David E.), Amer. Ink. Maker, 1955, **33**, № 7, 32—35, 67 (англ.)

Развитие автоматич. (шариковых) ручек и общие технич. условия на чернила для них. Спец. сине-черные или сине-фиолетовые чернила. Применение светопрочных фталоцианиновых голубых красителей; недостаточно интенсивный цвет с зеленоватым оттенком улучшают добавлением черных красителей. Введение в состав чернил для их модифицирования кислотных и спирторастворимых красителей фиолетового оттенка. Быстросохнущие красные чернила; красные красители не отвечают требованиям свето- и водопрочности, улучшение качества чернил может быть достигнуто наиболее правильным смешиванием красных красителей. Быстросохнущие зеленые чернила наименее распространены, могут производиться из спирторастворимых зеленых красителей, в том числе из фталоцианина голубого и при смешивании его с непрочным, но интенсивным красителем виктория зеленым. Быстросохнущие чернила глубокого черного цвета можно получать при смешивании красителей зеленого и красного, черного и фиолетового цветов. Возможность произ-ва удовлетворительных черных чернил при применении железных солей красителей. Черные краски для карандашей. Черные краски для бельевых меток, основаны на крезоле или окисляющихся маслах и содержат жирорастворимые красители. Флуоресцентные быстросохнущие краски синевато-зеленых или красных оттенков. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 17658. Б. Ш.

79690 К. Краски во Франции. Национальный ежегодник по краскам, лакам и смежным производствам (France-peinture. Annuaire national de la peinture, des vernis et inbustries annexes. 1955, 2 ed. Paris, Soc. Créations éd. et product. publ., 1955, 415 p.) (франц.)

79691 К. Справочник по лакам и краскам. И в а и (岩井信次. 塗料ハンピトブック. 産業圖書, 783頁, 1200圓), Сангё-тосё, 1954, 783 стр., 1200 иен (япон.)

79692 К. Лаки, замазки, наполнители, мастики и клеи из асфальта и дегтя. Т р и б е н е к р (Asfaltové a dehtové laky, tmely, zálivky, mastixy a lepidla. 2 obnov. vyd. Vyprac. T r i e b e n e k r J o s e f. Praha, Vyzkum. úst. výstavby a arch., 1954, 65, 1, s.) (чеш.)

79693 К. Технология лакокрасочных покрытий. Перев. с русс. Д р и н б е р г, С н е д з е, Т и х о м и р о в (Technologia peliculelor de lacuri si vopsele. D r i n b e r g A. I a., S n e d z e A. A. T i h o m i r o v A. V., Trad. din limba rusă. Bucureşti, Ed. tehn., 1955, 561 p., il., 28, 20 lei) (рум.)

79694 П. Мочевиноформальдегидные продукты конденсации для красок и лаков и процесс их приготовления. Т а л е (Urea-formaldehyde condensation syrups for paints and varnishes and process of making them. T a l e t P i e r r e A l f r e d) [Societe Nobel Francaise]. Пат. США 2718510, 20.09.55

Мочевиноформальдегидный продукт конденсации для лаков и красок, имеющий высокую вязкость и совместимый с углеводородными р-рителями, получают нагреванием с обратным холодильником бутилированного мочевиноформальдегидного конденсата, содержащего избыток бутилового спирта в качестве р-рителя, пентаэритрит и малеиновую к-ту; кол-во последних двух компонентов не превышает вместе 1,5% от конденсированного бутилированного мочевиноформальдегидного продукта конденсации. М. В.

79695 П. Способ разрушения остатков катализатора. Л и р и (Method of destroying catalyst residues. L e a r y R o b e r t F.) [Easo Research and Engineering Co.]. Пат. США 2714620, 2.08.55

Остатки катализатора после полного протекания р-ции в процессе получения высыхающго масла (сополимеризации 60—95 ч. бутадиена с 40—5 ч. стирола при т-ре 20—100°, в присутствии 1,5—10 ч. тонко раздробленного металлич. Na и 50—100 ч. инертного углеводородного разбавителя, кипящего при т-ре 20—200°), удаляют путем обработки продукта р-ции 2—3 мол. эквивалентами CH_3COOH не менее 85%-ной конц-ии для полного разрушения катализатора и получения легко фильтрующегося продукта. Б. Ш.

79696 П. Лаки и покрытия. Г е р л и х (Lacke oder deren Auftrage. G e r l i c h H a n s) [Badische Anilin-& Soda-Fabrik Akt.-Ges.]. Пат. ФРГ, 925905, 31.03.55

Полученные согласно патенту 901829 (РЖХим, 1955, 50639) лаки или покрытия, содержащие полистирол в виде мельчайших шариков или бисера, обладают особенно хорошими отражательными свойствами в случае применения в качестве связующего гидроксилсодержащих полиэфиров на основе многоатомных спиртов (напр., гексантриола, бутантриола, триметилолпропана, 1,4—бутиленгликоля, 1,3-бутиленгликоля) и многоосновных к-т (напр., фталевой, адипиновой, себациновой) в соединении с полиизоцианатами, напр., толуилендиизоцианатом, гексаметилендиизоцианатом или хлорфенилендиизоцианатом. В качестве подложки применяют алюминий или алюминиевую фольгу. Можно применять и другие подложки, покрытые нитроцеллюлозным лаком воздушной сушки, или лаком горячей сушки на основе мочевинной смолы. Пример: на алюминиевую поверхность наносится бесцветный лак, состоящий из 10 ч. сухой нитроцеллюлозы и 15 ч. мочевинной смолы. Сверху наносят лак, состоящий из 40 ч. полиэфира, полученного из 3 молей адипиновой к-ты, 1 моля гексантриола и 3 молей 1,3-бутиленгликоля, а также 16 ч. толуилендиизоцианата и 4 ч. сополимера винилхлорида и винилизобутилового эфира. В качестве р-рителя применяют смесь метилгликольацетата и этилацетата в соотношении 1 : 4. После испарения р-рителя на липкую пленку напыляют $\sim$ 100 *г/м²* бисерного полистирола и производят запрессовку. Н. А.

79697 П. Композиции для покрытий (Compositions d'enduisage de surbaces). Франц. пат. 1066409, 4.06.54 [Dtsch. Farben, 1955, **9**, № 2, 49 (нем.)]

Покрытие состоит из смеси фенолформальдегидной смолы с поливинилметиловым или поливинилэтиловым эфиром, растворенным, напр. в ацетоне. Степень полимеризации эфира должна соответствовать характеристической вязкости 5—20. Ю. В.

79698 П. Состав водонерастворимой краски. У э н д т (Water insoluble paint compositions. W e n d t A r t h u r S.) Fred Fear & Co] Пат. США 2719091, 27. 09. 55

Водонерастворимая краска, характеризующаяся нетоксичностью и способностью диспергироваться на водн. поверхности состоит из алюминиевого красочного лака, вводимого в связующее; последнее получают из нетоксичной смолы (типа очищ., гидрированной канифоли и ее эфиров, смолы даммара, кумаронинденовых, терпеновых и алкидных смол, пентаэритриттетраабиетата и их смесей) и 2) пищевого масла, типа мятного или цедратного масел, их фракций и смесей. Б. Ш.

79699 П. Пластичные составы для покрытий. А г е т е н, Ф у к с (Plastische Massen. A g e t h e n K a r l - H e i n z, F u c h s H e r b e r t) [Industrielackwerke G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 922793, 9.12.54 [Rubber Abstrs, 1955, **33**, № 11, 471 (англ.)]

В составе, особенно пригодном для покрытий, содержится один или более продуктов конденсации многоосновной органич. к-ты и продуктов замещения циклич. карбинола, общей ф-лы $R_1R_2CCH(OH)$. CR_3R_4 (где число атомов C, образующих кольцо, равно 5—7, а кол-во R_1 — R_4, представляющих собой преимущественно метилольные группы, составляет во всяком случае половину этого значения; до двух R могут быть H). Продукт конденсации смешивают с совместимым, растворимым в органич. р-рителе пленкообразующим в-вом, напр. хлоркаучуком. Б. Ш.

XUM

79700 П. Изоляционное покрытие. Андерсон (Insulating coating. Anderson Mauritz L.) [Raytheon Manufacturing Co.]. Пат. США 2722491, 1.11.55

Композиция изоляционного покрытия для провода содержит ~62 вес. % Al_2O_3 в 38 вес.% связующего, состоящего в основном из нитрата алюминия, гидрата окиси алюминия, метанола и воды. М. В.

79701. П. Получение пигмента. Грейди (Pigment production. Grady Frank A.). Пат. США 2719092, 27.09.55

Пигмент состоит из ламповой сажи (**I**), азинового соединения (**II**) (из класса дигидроксилнафтойного азина, дифурфуролгидразина, двукоричного гидразинальдегида, N-[2,4-диокси-1,3,5-триацил (6)]-дегидро-тио-толуидинсульфокислоты или *бис*-[2,4-диокси-1,3,5-триацид (6)]-диамино-дифенилмочевинодисульфокислоты) и желтого пигмента (**III**) типа бледно-желтого, лимонного или среднего Pb-крона, желтой окиси железа, Cd-желтого, As-желтой, неаполитанской желтой или ауреолина. Весовое соотношение **I** : (**II** + **III**) составляет от 2 : 3 до 3 : 2, весовое соотношение **II** : **III** — от 5 : 1 до 1 : 5. Б. Ш.

79702 П. Желтый пигмент. Пиццарелло, Шнейд (Yellow pigment. Pizzarello Roy A., Schneid Alfred F.) [Interchemical Corp.]. Пат. США 2727044, 13.12.55

Ярко-желтый органич. пигмент — продукт конденсации 1 моля симметричного дихлорангидрида *о*-фталевой к-ты с 2 молями 1-аминоантрахинона — получают в р-рителе, инертном по отношению к реагирующим в-вам; он характеризуется преобладающей длиной волны 576, яркостью 70 и чистотой 71,5 при определении на стекле прозрачной пробы 45%-ной дисперсии пигмента, затертого на полимеризованном льняном масле. Б. Ш.

79703 П. Способ получения основной соли цинка и салициловой кислоты. Кебрич, Питерсон (Verfahren zur Herstellung von basischem Zinksalicylat. Kebrich Leonard M., Peterson Edwin P.) [National Lead Co.] Пат. ФРГ 926849, 25.04.55

Способ получения Zn-соли ф-лы $ZnO \cdot Zn[C_6H_4(OH)COO]_2 \cdot 3H_2O$ заключается в том, что ZnO вводят в р-цию с салициловой к-той (**I**), перемешивая смесь при ~20° до окончания р-ции; продукт р-ции сушат при 40—80°. При проведении р-ции на 2 моля **I** берут > 1 моля (до 2 молей) ZnO. Смесь из 130,4 *г* ZnO, 220,8 *г* измельченной **I** и 2000 *мл* воды помещают в фарфоровую шаровую мельницу, куда добавляют 1,36 *кг* шариков. Мельницу вращают 16 час. Реакционную массу, которая представляет собой суспензию тонких игольчатых кристаллов, не отфильтровывая, помещают в противень и сушат при 60°. Получают Zn-соль указанного состава, которая имеет уд. вес 1,87. Кристаллы соли оптически анизотропны (коэфф. рефракции 1,604 и 1,675). Продукт применяют в качестве пигмента. Краски, содержащие относительно небольшое кол-во этого пигмента, обладают значительно большей устойчивостью к атмосферным влияниям, чем обычные краски. В. К.

79704 П. Алюминиевая пигментная паста. Аллен (Aluminum paste pigment Allen Everett R.) [Metals Disintegrating Co., Inc.]. Канад. пат. 515262, 2.08.55

Алюминиевая пигментная паста с улучшенной сохранностью способности всплывать (лифинга) содержит алюминиевый чешуйчатый пигмент, жидкую углеводородную фазу (**I**), в-во, способствующее всплыванию пигментных частиц и 0,2—5,0% от веса металлич. чешуек алифатич. амида ф-лы C_nH_{2n+1} — $CONH_2$ (где n = 13—20) растворимого в **I**. Паста более стойка, лучше сохраняется, чем паста, не содержащая амида. Б. Ш.

79705 П. Состав покрытия. Уилер (Coating compositions. Wheeler Gordon K.) [R. T. Vanderbilt Co., Inc.]. Канад. пат. 509785, 1.02.55

Пленкообразующая основа, применяемая в лаках, красках, эмалях, типографских красках и печатных красках для линолеума, в качестве заместителей содержит остатки жирных к-т высыхающего или полувысыхающего масла, а в качестве сиккатива в-ва типа *о*-фенантролина, моногидрата *о*-фенантролина и α, α'-дипиридила. В качестве пигментов применяются TiO_2 и сажа (газовая). Пленкообразующей основой могут быть глифтали, модифицированные льняным маслом. Б. Ш.

79706 П. Пигментная паста. Хантер (Paste pigments. Huntar Samuel N.) [Hunter Metallic Products Corp.] Пат. США 2713006, 12.07.55

Патентуется состав содержащий тонкораздробленные частицы черного металла, смоченные и слипшиеся (коалесцированные) со смачивающим в-вом — 25—80%-ным жидким хлорированным полифенилом, содержащим не > 60% Cl. Смачивание производят до образования мягкой или пластичной пигментной пасты. Б. Ш.

79707 П. Способ получения пигментных дисперсий. Вес (Verfahren zur Herstellung von Pigmentidispersionen. Vesce Vincent Charles) [The B. F. Goodrich Co.]. Пат. ФРГ 924481, 3.03.55

Способ получения пигментных дисперсий улучшенного качества в виде окрашенных пластич. или смолистых смесей, которые можно применять для произ-ва красок, лаков, эмалей, типографских красок путем простого смешивания пигментированных материалов в подходящих р-рителях, состоит в том, что смесь пигмента и пластич. в-в — производных целлюлозы (напр. ацетилцеллюлозы), виниловых, чистых и модифицированных алкидных или естественных смол, восков, продуктов конденсации альдегидов, перетирают до получения равномерного диспергирования в присутствии смеси (**I**) воды с водосмешивающимся р-рителем. Вода вводится в кол-ве ≥ 10% от веса **I**, достаточном для перевода твердых в-в в жидкотекучее состояние, р-ритель — в кол-ве, придающем пластич. в-вам способность воспринимать пигмент — пигментироваться. Производное целлюлозы применяется в весовом соотношении твердых в-в с жидкостью приблизительно порядка от 1 : 3 до 1 : 10. Готовый продукт — пигментированную пластич. массу отфильтровывают, промывают, сушат и измельчают в порошок. Приведены типовые составы и примеры получения пигментных дисперсий. Б. Ш.

79708 П. Способ получения пигментированного порошка смолы. Дженсен, Уолтон (Method for producing coloring pigment. Jensen Otto, Walton William T.) [Seidlitz Paint and Varnish Co.]. Пат. США 2722485, 1.11.55

Способ получения состоит в том, что к р-ру тонкоизмельченной водонерастворимой смолы в водорастворимом органич. р-рителе порциями при перемешивании добавляют отжатый на фильтрпрессе осадок пигмента (фильтрпрессную лепешку). При легком перемешивании массы пигмент переводится из водн. фазы в смоляной р-р и гомогенно диспергируется в нем. Путем добавления к р-ру ~5-кратного объема воды и турбулентного перемешивания водоразбавленной массы р-ритель извлекается из р-ра смолы. Шлам состоит из гомогенной смеси тонкораздробленных частиц смолы и пигмента, он удаляется из разб. водой массы, высушивается и просеивается. Готовый продукт представляет собой порошок пигментированной смолы. Б. Ш.

79709 П. Сополимеры винилароматических соединений, олефиновых кислот и высыхающих масел или их кислот. Бобалек (Copolymers of vinylaromatics, olefinic acids and drying oils or drying oil acids. Bobalek Edward G.) Канад. пат. 516246, 6.09.55 /Ar — co Co./.

Патентуется процесс сополимеризации (при нагревании в пределах 100—180°) мономера моновинилароматич. соединения (напр., стирола в кол-ве 10—60%), монокарбоновой олефиновой к-ты и одного (или более) ненасыщ. высыхающего масла, или соответствующей жирной к-ты.

Процесс проводят до получения нежелатинирующего смоляного состава, содержащего углеродные цепи длиной до 4 атомов С, не считая атомов С в карбоксильных группах. Б. Ш.

79710 П. Производство обработанных масел типа льняного. Уайтсайд (Production of modified oils, such as linseed oil. Whiteside H.) Англ. пат. 718236, 10.11.54 [Paint Munfact., 1955, **25**, № 1, 35 (англ.)].

Масло обрабатывают тонкодисперсным металлич. Zn (напр., цинковой пылью) при 82,2—93,3° в течение 24 час., или при ~ 20° в течение 4—6 дней. После выдержки масло сливается и может быть дополнительно осветлено фильтрованием или центрифугированием. Масло используют для изготовления алкидных смол с низкой кислотностью. М. Г.

79711 П. Процесс модифицирования стиролизованных полиэфиров жирных кислот (Process for the modification of styrenized fatty acid polyesters) [Chemische Werke Albert]. Англ. пат. 721938, 12.01.55 [Paint, Oil and Colour J., 1955, **127**, № 2943, 665 (англ.)]

Стиролизованные эфиры ненасыщ. жирных к-т улучшенного качества отличаются повышенной стойкостью к р-рителям и т-ре. Это достигается путем соединения эфиров с алкоголятами ди- или поливалентных металлов или стабилизацией их путем добавления эфиров β-кетокарбоновой к-ты (напр., ацетоуксусной), β-дикетонов (формилацетофенона) или эфиров малоновой к-ты. Предотвращается также вспузыривание многослойного автолакового покрытия. Приведены некоторые составы лаков, напр. стиролизованная глифталевая смола и льняные масла. М. Г.

79712 П. Ускорители высыхания лакокрасочных покрытий. Эрбе (Trocknungsbeschleuniger in Anstrichmitteln. Erbe Friedrich) [Farbwerke Hoechst Akt.-Ges. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 935689, 24.11.55

Для улучшения высыхания покрытий воздушной сушки предлагается добавлять в покрывной состав ~ 0,05—1,0% кетонов (I), имеющих строение $R_1CH = C(R_3)C(=O)C(R_4)CHR_2$ где R_1 и R_2 могут быть, напр. C_6H_5 —, $C_6H_5 - CH = CH-$, а R_3 и R_4 — H или углеводородные остатки, способные образовать циклич. структуру. В качестве I могут быть дибензальацетон, *п*-динитробензальацетон, дисалицилциклогексанон, дициннамоилциклогексанон (II) ди-(*п*-диметиламинобензаль)-ацетон, 2,6-дициннамоил-4-метилциклогексанон. I применимы для всех составов покрытий полностью или частично высыхающих под воздействием O_2 воздуха, а также для связующих, не имеющих двойных сопряженных связей. I можно применять одни, но предпочтительно вместе с незначительным кол-вом известных металлсодержащих сиккативов. Напр., пленки из льняного масла без сиккативов высыхают в течение 75 час., с 0,1% II — через 33—34 часа, с 0,09% Mn — через 32—46 час., с I + 0,009% Mn — через 10—22 часа, с 0,01% Co — через 24 часа, с I + 0,01% Co — через 9—10 час. I, непосредственно или в смеси с металлсодержащими сиккативами, можно вводить в готовый состав перед его применением или смешивать с одним из компонентов покрывного состава, напр., со связующим или пигментом. Б. Ш.

79713 П. Процесс регенерации красочной пыли. Шамп (Process for inhibiting the deterioration of coating composition overspray Shamp John E.) Пат. США 2702282, 15.02.55

Процесс регенерации собранной красочной пыли, образующейся при распылительной окраске лакокрасочными материалами, состоит в том, что водн. шлам красочной пыли помещают в закрытый сосуд, добавляют к шламу, в кол-ве 1% от его объема, летучий органич. р-ритель, способный растворять пленкообразующую часть краски и предохранять ее от сгущения или гелеобразования, регенерируют краску из указанного шлама путем отделения от него воды и растворения в летучем органич. р-рителе того же типа, что и р-рители, содержащиеся в покрывном составе, из которого получен распыл. М. Г.

79714 П. Полирующая и очищающая смесь и метод ее приготовления. Траслер (Polishing and cleaning compound and method of making. Trusler Ralf B.) [The Davis-Young Soap Co.]. Канад. пат. 513117, 24.05.55

Жидкий состав для полирования представляет собой 20%-ный р-р этиленгликолевого эфира монтановой к-ты (кислотное число эфира 20—50) в нефтяном р-рителе (т. всп. 50—90°). Для получения тонкой суспензии добавляется 2—4 ч. воска на 100 ч. р-рителя. О. С.

79715 П. Красочный состав, пригодный для применения в копировальных красках. Уэббер (Coloring composition adapted for use in duplicating inks. Webber, Thomas Gray (E. I. du Pont de Nemours & Co.). Пат. США 2727825, 20.12.55

Патентуемый красочный состав состоит по большей части в основном из водонерастворимых, спирторастворимых солей различных основных красителей типа триарилметановых, родаминовых и сафраниновых красителей. Соли последних получают при взаимодействии красителей с нафталинсульфокислотой (типа нафталин ди- и нафталинтрисульфокислоты) или ее окси-, амино- и аминооксипроизводными, а так же их солями щел. металлов. Б. Ш.

79716 П. Типографская краска, содержащая пигмент TiO_2. Анкрам (Titanium dioxide pigment and printing inks containing the same. Ancrum Robert W.) [National Lead Co.]. Канад. пат. 512314, 26.04.55

Прочная «невыпотевающая» типографская краска содержит маслянистое связующее, в котором диспергированы частицы улучшенной, особенно пригодной для типографских красок, прокаленной пигментной TiO_2. Пигмент получают совместным прокаливанием TiO_2 и Sb_2O_3 (или соединения, дающего при прокаливании Sb_2O_3). Кол-во Sb в прокаленном продукте, рассчитанное на Sb_2O_3, составляет 1% (или находится в пределах 0,1—10,0% от веса TiO_2). Пигмент обрабатывают в водн. среде $Al(OH)_3$ в колве 1% или 0,2—5,0% в расчете на Al_2O_3 от содержания TiO_2 и прокаливают. Б. Ш.

79717 П. Типографская краска (Printing ink.) [Interchemical Corp.]. Австрал. пат. 164256, 4.08.55

Краска содержит флуоресцирующий на дневном свету краситель, растворимый в летучем органич. р-рителе, и р-р совместимой смеси нитроцеллюлозы с алкидной смолой, модифицированной ароматич. монокарбоновой к-той. Кол-во красителя должно быть достаточным для флуоресцирования (под влиянием дневного света) пленки высохшей краски. Б. Ш.

См. также: Пигменты 79560; анализ 78507. Методы испытания покрытий 80267, 80268. Техника безопасности при окраске 80423

ЛЕСОХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ. ЦЕЛЛЮЛОЗА И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫЕ. БУМАГА

79718. Распределение целлюлозы и гемицеллюлоз в клеточных стенках ели, березы и хлопка. Часть VII. Асунмо, Ланге (The distribution of «cellulose» and «hemicellulose» in the cell wall of spruce, birch and cotton. VII. Asunmaa Saara, Lange Paul W.), Svensk. papperstidn., 1954, **57**, № 14, 501—516 (англ.; рез. нем.)

Холоцеллюлоза распределяется в клеточных стенках ели и березы сравнительно равномерно. Наблюдается тенденция к увеличению в-в углеводного характера около внешней области клеточной стенки. Целлюлоза наиболее плотно упакована вокруг полости клеток в ели и березе, с относительно вдвое меньшей плотностью упаковки в самых

XUM

внешних слоях. Гемицеллюлозы составляют половину или более всех углеводов в наружной области клеточных стенок ели и березы. Вокруг полости клеток содержание углеводов, состоящих из гемицеллюлоз, составляет 10—20% В хлопке целлюлоза примерно равномерно распределена в клеточной стенке. Небольшое кол-во «доступного» материала распределяется во внешней области стенок волокна. Часть VI. См. РЖХим, 1955, 44796. М. Ч.

79719. **Фракционирование и идентификация составных частей гемицеллюлозы черной ели.** **Клермон** (Fractionation and identification of the hemicellulose components of black spruce. Clermont L P.), Pulp and Paper Mag. Canada, 1955, **56**, № 11, 107—114 (англ.)

Холоцеллюлоза черной ели последовательно экстрагировалась горячей водой, 5%-ным и 16%-ным р-ром KOH. Полученные фракции, в свою очередь, фракционировались путем растворения водорастворимых фракций в воде, а растворимых в щелочах — в формамиде и осаждением постепенным прибавлением спирта, причем было получено всего 20 фракций, в состав которых входят одинаковые сахара—ксилоза, арабиноза, манноза, галактоза и глюкоза, но в различных отношениях. Фракции резко отличаются друг от друга мол. весом. Хим. состав и вязкость показывают, что каждая фракция является сложной смесью полисахаридов, из которой удалось выделить 2 преобладающих полимера; основой одного из них является манноза, другого — ксилоза. Ю. В.

79720. **Альдобиуроновые кислоты гемицеллюлозы В овсяной шелухи.** **Фокнер, Адамс** (The aldobiouronic acids of hemicellulose B of oat hulls. Falconer E. L., Adams G. A.), Canad. J. Chem., 1956, **34**, № 3, 338—344 (англ.)

Овсяная шелуха, освобожденная от экстрактивных в-в и пектина, последовательно экстрагирована 2%-ным р-ром воды, 5%-ным р-ром NaOH и 10%-ным р-ром NaOH. Фракции в свою очередь делились на гемицеллюлозу А, осаждаемую слабым подкислением экстрактов уксусной к-той, и на гемицеллюлозу В, остающуюся растворенной в подкисленных экстрактах и осаждаемую из них 4 объемами спирта. При частичном гидролизе гемицеллюлозы В выделены альдобиуроновые к-ты: 2-O-(4-O-метил-α-D-глюкопируронозил)-D-ксилоза (идентифицированная с помощью хроматографии на бумаге) и 2-O (α-D-глюкопируронозил)-D-ксилоза. Кроме того, выделены две альдотриуроновые к-ты, одна из которых превращается после гидролиза в ксилозу и 4-O-метилглюкуроновую к-ту, а другая — в ксилозу, галактозу и глюкурон. Ю. В.

79721. **Хроматографическое исследование на бумаге конденсатов от пропаривания красного бука.** **Плат, Плат** (Papierchromatographische Untersuchungen an, Dämpfkondensaten von Rotbuche. Plath Erich, Plath Lore), Holz Roh- und Werkstoff, 1955, **13**, № 6, 226—237 (нем.)

Проведены опыты пропаривания красного бука при 80—110°, в течение 100 час. Конденсаты исследовали методом хроматографии на бумаге. Для прявления хроматограммы редуцирующих сахаров применяли р-р анилинфталата в бутаноле, содержащем воду. Для проявления хроматограммы кетоз применяли нафторезорцин — трихлоруксусную к-ту. В качестве р-рителей были исследованы: бутанол — уксусная к-та — вода (4 : 1 : 5); бутанол — пиколин—вода (6 : 4 : 3); фенол, насыщ. водой, + 1% аммиака; бутанолдиметилформамид — вода. Даже при 100-часовом пропаривании древесины при 80° в конденсатах найдены лишь следы *l*-арабинозы и галактозы (а также и галактуроновой к-ты). С повышением т-ры содержание указанных в-в увеличивается, но главная часть состоит из *l*-арабинозы, что объясняется образованием ее из галактуроновой к-ты за счет вторичных р-ций. Ксилозы в конденсатах меньше, чем арабинозы, манноза отсутствует. Найдены глюкоза, ксилоза, рамноза, сопровождающие пектины плодов. Установлено присутствие небольших кол в глюкуроновой к-ты. При пропаривании древесины при 100° в р-р переходит 0,05—0,07% гемицеллюлоз. Удаление наиболее легко растворимых набухающих пектинов и некристалличных гемицеллюлоз улучшает технологич. свойства древесины, в частности, состояние гигроскопич. равновесия. С. Е.

79722. **Окисление метанол- и этаноллигнина сосновой древесины.** **Вацек, Лимончев** (Oxydationsversuche an einigen Methanol- und Äthanol-Ligninen des Fichtenholzes. Wacek A., Limontschew W.), Monatsh. Chem. 1953, **84**,3, 453—460 (нем.)

Этанол- или метаноллигнины, полученные по Гибберту, окислены CrO_3 в лед. уксус. к-те, и после удаления к-т омылены. Выделены ванилиновые к-ты. Т. И.

79723. **Этанолиз 3-окси-1- (4-окси-3-метоксифенил)- 2-пропанона в связи с химией лигнина.** **Гарднер** (The ethanolysis of 3-hydroxy-1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-2-propanone in relation to lignin chemistry. Gardner J. A. F.), Canad. J. Chem., 1954, **32**, № 5, 532—537 (англ.)

Показано, что при этанолизе получаются те же 4 производных (4-окси-3-метоксифенил)-пропана: $RCOCH(OC_2H_5)$-CH_3, $RCOCOCH_3$, $RCH(OC_2H_5)COCH_3$, RCH_2COCH_3 (R = 4-окси-3-метоксифенил), которые были получены Гиббертом при этанолизе древесины. Суммарный выход в среднем в 5 раз больше, чем при этанолизе различных образцов лигнина. Приведены способы выделения и идентификации указанных в-в. Е. К.

79724. **Производство уксусной кислоты.** **Шостаковский М. Ф., Кононов Н. Ф.** Химия в школе, 1954, № 6, 15—23

Популярная статья. Рассмотрены биохим., лесохим. и синтетич. методы. М. С

79725. **Таксономия и химия белой сосны (секция *Haploxylon*).** **Миров** (Taxonomy and chemistry of the white pines. Mirov N. T.), Madrono, 1953, **12**, № 3, 81—89 (англ.)

Приведены данные о составе скипидаров сосен секции *Haploxylon* и их видовом родстве. А. Х.

79726. **Опыт перегонки в крупнозаводском масштабе живицы сосны *Pinus caribaea* из Британского Гондураса.** **Ковни. Излип, Маттьюс** (Large-scale distillation trial of slash pine oleo-resin from British Honduras. Coveney R. D., Islip H. T., Matthews W. S. A.), Colon. Plant and Animal Prod., 1954, **4**, № 3, 235—239 (англ.)

При перегонке живицы *P. caribaea* получено в среднем 18,5% сырого скипидара и 77,8% канифоли темного цвета, обусловленного присутствием в ней Fe, так как живица перевозилась в железных барабанах. Скипидар, полученный после перегонки сырого скипидара, отличался исключительно высоким содержанием α-пинена ($n^{20}D$ 1,468; $d^{15,5}_{15,5}$ = 0,8614). Физ. показатели канифоли за исключением кислотного числа и цвета близки к показателям американской канифоли. Я. К.

79727. **Об объемном весе древесины пневого соснового осмола.** **Медников Ф. А., Тюльпанова Т. Н., Махова Г. С.**, Техн. информ. по результатам научн.-исслед. работ. Ленингр. лесотехн. акад., 1956, № 38, 27—32

При определении стереометрич. методом об. вес древесины осмола при влажности 7,14% и смолистости 16,16% (осмол средней смолистости) равен 0,649 *г/см*³; при влажности 8,17% и смолистости 27,6% (жирный осмол) — 0,771 *г/см*³. Об. вес обессмоленной и абсолютно сухой древесины осмола (после экстракции серным эфиром и высушивания до постоянного веса составил 0,436 *г/см*³. Более высокие значения об. веса) осмола получены методом погружения древесины в воду. Осмол мелкой разделки имеет более высокий об. вес, чем крупной. А. Х.

79728. **Получение продуктов реверсии глюкозы и определение среднего числа глюкозных остатков в их молекуле. Одинцов П. Н., Преображенский А. И.,** Latvijas PSR zinātņu akademijas Vēstis, Изв. АН ЛатвССР, 1956, № 2, 73—80 (рез. латыш.)

Изучались продукты реверсии глюкозы, получающиеся при воздействии на нее (в 40 об.% и 30 об.% р-рах) концентрированной (75 вес %) H_2SO_4 при 20° в течение 50 час. Описана методика выделения семи фракций продуктов реверсии, в которых определялись их средние мол. веса (по Вильштеттеру — Шудлю) и уд. вращение. Результаты определений сведены в таблицу. Одновременно кол-во глюкозных остатков в продуктах реверсии определялось брожением. Для проведения опытов был взят прибор К юйвера-Итерсона. Установлено, что в условиях опыта среднее кол-во глюкозных остатков в молекулах продуктов реверсии равно 5 с колебанием их кол-ва в отдельных фракциях от 2 до 18. Сравнение полученных результатов с данными Фрама, изучавшим продукты реверсии глюкозы при воздействии на нее 40,8% HCl, показывает, что H_2SO_4 дает более полную реверсию глюкозы, чем сверх. концентрированная HCl. Н. Б.

79729 **Использование древесных отходов для производства сахара. Швенцон** (Využití dřevního odpadu k získávání cukru. Schwenzon K.), Papír a celulosa, 1955, 10, № 9, 173—175 (чеш.; рез. русс.)

Описаны два метода переработки древесных отходов путем кислотного гидролиза. По 1-му методу применяется 0,4%-ная H_2SO_4 при 170°; из 100 *кг* древесины получается 16—20 *л* 96%-ного C_2H_5OH и 3—4 *кг* кормовых дрожжей. По 2-му методу гидролиз ведется с конц. HCl, при обычных т-ре и давлении (дана технологич. схема); из 100 *кг* древесины получается 31 *кг* кристаллич. виноградного сахара + 16,7 *кг* сиропа, содержащего 50% сахара. Сироп используется как корм или для сбраживания. Из гидролизата получают также бутанол, ацетон, сорбит и пр. З. Б.

79730. **Количественное определение сахаров хроматографией на бумаге в целлюлозной промышленности. Ренц** (Quantitative papierchromatographische Zuckerbestimmung in der Zellstoffindustrie. Rentz Arnold), Das Papier, 1956, 10, № 9-10, 192—200 (нем.; рез. англ., франц.)

Показана непригодность колич. определения сахаров (С) хроматографированием на бумаге путем измерения величины пятен. Для колич. определения С предложен следующий метод: точную навеску воздушно-сухой целлюлозы, отвечающей 0,5 *г* абс. сухой целлюлозы, смачивают 5 *мл* 72 %-ной H_2SO_4 (по весу), часто помешивают в течение 4 час. при 20°, прибавляют 160 *мл* воды и кипятят 6 час. с обратным холодильником, после чего нейтрализуют в чашке суспензией 17,5 *г* $BaCO_3$ в воде до слабокислой р-ции на лакмус (конго не должно синеть). Осадок $BaSO_4$ фильтруют, промывают 5 раз по 20 *мл* кипящей воды, к фильтрату прибавляют 5 *мл* 10%-ной CH_3COOH, упаривают в вакууме, фильтруют в колбу на 100 *мл* и доводят водой до метки; pH р-ра 5. Общий гидролиз других целлюлозных сырых материалов проводят аналогично, но при высоком содержании лигнина, удваивают навеску исходного в-ва и кол-во реактивов. Выход С почти теоретич. (111%). Смесь *н*-бутанола, CH_3 COOH и воды (4 : 1 : 5) или *н*-бутанола, пиридина и воды (6 : 4 : 3) для хроматографич. разделения С дает хорошие результаты при наличии 3 С, напр. глюкозы, маннозы и ксилозы, но не пригодна для разделения, если присутствует пять С, как это имеет место в случае древесины и отработанных сульфитных щелоков. Найдено, что для разделения всех С быстрые и точные результаты дает смесь пиридина, этилацетата и воды (1 : 2, 5 : 3, 5). Приведены некоторые подробности для анализа древесины, волокнистых материалов, отработанных сульфитных щелоков и т. п. Метод пригоден также для контроля всех стадий вискозного процесса и произ-в ацетил- и нитроцеллюлозы. Ю. В.

79731. **Консервирование древесины. I. Санчис-Баталья** (Preservación de la madera (I). Sanchis Batalla Adelardo), Ion, 1956, 16, № 174, 11—16 (исп.)

Обзор. Библ. 19 назв. К. Г.

79732. **Давление паров в ядре западного гемлока при кипячении его под вакуумом в креозоте. Брамхолл, Коннерс** (Vapor pressures in western hemlock heartwood during boiling under vacuum in creosote. Bramhall G., Conners W. M.), Forest Prod. J., 1955, 5, № 4, 267—271 (англ.)

Определялось давление паров в ядре древесины западного гемлока различной влажности (9—24%) при кипячении под вакуумом в креозотном масле при разной т-ре. Оно увеличивалось с увеличением влажности и при любой влажности с повышением т-ры. Давление паров в древесине колебалось от 0,049 до 0,399 *кг/см²*. Д. Л.

79733. **Сравнительные опыты по выщелачиванию образцов древесины, вырезанных из пропитанных солями отрезков еловых столбов. Херциг** (Vergleichende Auslaugversuche an Holzproben aus salzgetränkten Fichtenmastabschnitten. Herzig Julius), Holz Roh- und Werkstoff, 1955, 13, № 1, 1—5 (нем.)

Проводились опыты по определению времени, необходимого для полного закрепления антисептика на волокнах древесины с целью уменьшения его выщелачиваемости. Испытывались 6 водорастворимых неорганич. антисептиков: UA, FEU, HUZ, U, HUX, FES; первые 5 содержат соли хрома, UA содержит также мышьяк. Пропитанные еловые столбы выдерживались перед испытанием от 1 до 10 недель при 18—20° и влажности 60—70%. Из них вырезались образцы толщиной около 2 *см*, которые испытывались на выщелачиваемость в течение 6 дней; вода менялась через сутки. Установлено, что с увеличением времени выдержки от пропитки до использования древесины выщелачиваемость антисептика уменьшается. Микологич. исследования образцов показали (визуальная оценка), что после выщелачивания они сохраняют достаточную токсичность. Антисептики UA, FEU, HUZ рекомендуются для пропитки древесины, используемой под открытым небом, FEU и HUZ для подземных построек и жилых помещений, эксплуатируемых при повышенной влажности; FES, U и HUX — для пропитки древесины жилых помещений и в условиях работы со средней опасностью выщелачивания. Е. А.

79734. **Испытание действия защитных (противогрибковых) средств древесины разными лабораторными способами. Реннерфельт** (Prüfung der pilzwidrigen Wirksamkeit von Holzschutzmitteln mit verschiedenen Laboratoriumsverfahren. Rennerfelt Erik), Holz Roh- und Werkstoff, 1954, 12, № 8, 304—306 (нем.)

Испытано различными способами (DIN 52170, земляной и др.) защитное действие 6 разных каменноугольных масел, солей Болидена и Вольмана; К 55; S 25. Г. Б.

79735. **Пропитка древесины хвойных под высоким давлением. Элвуд** (Softwood impregnation at high pressures. Ellwood E. L.), Timber Technol., 1955, 63, № 2198, 644, Forest products newsletter., 1955, № 205 (англ.)

При пропитке древесины хвойных креозотом при 59° и давлении ~ 70 *ат* в течение 1 часа образцы дугласовой пихты (*Abies douglasii*) поглощали ~ 88 *кг/м³* креозота, наблюдалось искривление и сплющивание; образцы новозеландской сосны (*Pinus radiata*) в тех же условиях поглощали ~ 689 *кг/м³* без заметных изменений (искривление, сплющивание). Н. Р.

79736. **Борьба с микроорганизмами в целлюлозно-бумажной промышленности. Вильямс** (Micro-organism control in the pulp and paper industry. Williams A. E.), World's Paper Trade Rev. 1953, November, 38, 40, 42, 45—46, 48, 50 (англ.)

Описано действие фенилмеркуриацетата, пентахлорфенолята-Na, их применение и устройство автоматич. дозаторов, используемых при даче консервирующих средств (жидких и порошкообразных) и в процессе консервирования. А. Х.

79737. Новые исследования по горючести древесины. Енцш (Neuere Untersuchungen zur Klassifizierung der Brennbarkeit von Holz. Jentzsch H.), Holz, Roh- und Werkstoff, 1954, 12, № 5, 197—198 (нем.)

Описана аппаратура, предназначенная для колич. характеристики горючести древесины, а также для определения «интенсивности тления» (укорочение бруска под действием определенного источника тепла). Отмечается хорошая воспроизводимость измерений и относительно низкая затрата средств. Е. А.

79738. Исследовательская работа на целлюлозной фабрике в Вальдгофе. Закса (Über die Forschungsarbeit der Zellstoffabrik Waldhof. Sachsse Hans), Das Papier, 1956, 10, № 7-8, 123—134 (нем.; рез. англ., франц.)

Доклад на собрании объединения химиков и инженеров целлюлозно-бумажной промышленности по использованию древесины бука для получения целлюлозы для вискозы и другого искусств. волокна; усовершенствованию методов отбелки, проклейки, сушки бумаги и различных для нее покрытий. Разрабатываются вопросы, связанные с выработкой полуцеллюлозы из хвойных и лиственных пород и древесных отходов, а также способы получения синтетич. смол на основе лигнина. Большое внимание уделяется синтезу новых органич. препаратов на основе в-в, выделенных из отработанных щелоков. Дрожжи, получаемые при сбраживании щелоков, используются для получения различных витаминов (B_1, B_2, B_6, пантотеновая к-та, фолевая и др.), гормонов, антибиотиков, азотсодержащих в-в типа аденозинмоно-(ди- или три-)-фосфорная к-та и др. Ведутся исследования и в области усовершенствования аппаратуры бумажного произ-ва и разработки физ. методов контроля. Высказано мнение, что весь цикл исследований от лабор. работ до полузаводских испытаний следует проводить под руководством одного лица. Отмечается необходимость экономич. расчетов при суждении о перспективности данного направления в исследовательских работах. Н. Р.

79739. Изготовление древесного волокна. Фосс (Zur Frage der Aufbereitung von Holzfaserstoff. Voß Klaus), Wochenbl. Papierfabr., 1954, 82, № 23, 954, 956—958, 960 (нем.)

Описаны способы измельчения отходов лесопильного произ-ва и дана характеристика древесного волокна, идущего на изготовление древесноволокнистых плит. Обычно применяется волокно со степенью помола 8—15° ШР. Н. Р.

79740. Древесные опилки в промышленности искусственного волокна и пластмасс. Палаццо (La segatura di legno nell'industria dei tessili artificiali e delle materie plastiche. Palazzo F. C.), Chimica e industria, 1955, 37, № 5, 343—344 (итал.; рез. франц., англ., нем.)

Целлюлоза, полученная методами кислотных или щел. варок из древесных отходов, включая опилки, может быть облагорожена и переработана на вискозу, ацетилцеллюлозу и т. д. З. Б.

79741. Сульфидность при варке крафтцеллюлозы из южной сосны. Чесли, Гилмонт (Sulphidity in southern pine kraft pulping. Chesley K. G., Gilmont P. L.), Tappi, 1955, 38, № 5, 279—282 (англ.)

Сульфидность щелоков при варке крафтцеллюлозы различна на разных ф-ках. Приведено следующее практич. выражение для процента сульфидности (считая на всю щелочь): процент сульфидности $\pm 2 = 12{,}85 + 0{,}0175K + 0{,}06Y$, где X = 1 *кг* сульфата, а Y = 1 *кг* серы на 1 *т* целлюлозы (Ц). В результате лабор. и производственных исследований установлено, что качество Ц из древесины южной сосны не снижается при уменьшении сульфидности с 30 до 20%. Некоторое ухудшение физ.-мех. свойств Ц наблюдалось при снижении сульфидности с 19 до 11%. Признано возможным работать при 17—19% сульфидности вместо 26%, как это считалось раньше. М. Н

79742. Делигнификация древесины эвкалипта едким натром и сульфидом натрия. Бланд, Баттерем (Delignification of the wood of *Eucalyptys regnans* F. Muell. by sodium hydroxide and by sodium sulphide. Bland D. E., Batterham Audrey), Austral. J. App. Scil. 1954, 5, № 1, 41—50 (англ.)

Изучен процесс делигнификации древесины эвкалипта (*Eucalyptus regnans* F. Muell.) с 0,5 н. NaOH и 0,5 н. сульфидом натрия при 130, 150, 170°. Скорость делигнификации с 0,5 н. NaOH и удаление других составных частей древесины возрастали с повышением т-ры: при 150° она была примерно вдвое больше, чем при 130°, а при 170° вдвое больше, чем при 150°. Сульфид натрия удалял лигнин более быстро, чем NaOH при тех же условиях. Увеличение конц-ии ускоряло действие сульфида в большей степени, чем NaOH. Зависимость кол-ва лигнина (в %), удаляемого сульфидом (2 часа при 150°), была примерно линейной от конц-ии. Опыты со щепой различной формы показали, что направление волокна не влияет на удаление лигнина щелочью, но в тех же условиях опыта сульфид лучше удалял лигнин в продольном направлении. М. Ч.

79743. О производстве целлюлозы. Сулиллу (Sur la route de la cellulose. Soulillou A.), Rev. bois, 1953, 8, № 11, 14—18 (франц.)

79744. Оценка беленой крафтцеллюлозы для картона, применяемого в производстве коробок. Хиггинс, Льюис (Evaluation of bleached kraft pulps for boxboard. Higgins J. J., Lewis R. L.), Fibre Containers, 1953, 38, № 9, 110, 112, 114 (англ.)

79745. Рентгенографическое исследование термически обработанных древесной целлюлозы и холоцеллюлозы. Сергеева В. Н., Иевиньш А. Ф., Янсон Э. Ю., Latvijas PSR zinātnu akademijas Vēstis, Изв. АН ЛатвССР, 1956, № 2, 81—86 (рез. латыш.)

Образцы для исследования готовили из поздней березовой древесины в виде пластинок (срез острой бритвой) 1—2 *см* длиной и 1—2 *м* шириной. Для получения холоцеллюлозы (Х) эти пластинки обрабатывали в темной склянке 0,3%-ным р-ром ClO_2 из расчета 3 *л* на 1 *г* древесины. К р-ру добавляли 56 *мл* 30%-ного водн. р-ра пиридина. Смесь оставляли на 30 дней при частом взбалтывании. Остаток отфильтровывали и тщательно промывали. Обработку повторяли 18 дней, если обнаруживали лигнин. Х сохраняли в виде пластинок. Целлюлозу (Ц) готовили гидролизом Х 2,5%-ной HCl при нагревании на водяной бане в течение 10 час. Образцы сушили до воздушно-сухого состояния и готовили препараты 13—15 *мм* длиной и 0,2—0,3 *мм* шириной для термич. обработки, которую осуществляли в стеклянных трубках (10 *см* длины, 1—2 *мм* диаметром), суженных с одного конца до 0,5 *мм*. Рентгенограммы исходных Ц и Х идентичны. Рентгенограммы препаратов (березовой) Ц и Х, обработанных до 105, 155, 234°, не изменяются, при нагревании до 260° в препаратах наблюдается некоторое повышение степени ориентированности. При нагревании до 300° текстура древесной Ц и Х, как и в случае хлопковой Ц, исчезает. Сделан вывод, что в березовой Х кристалличность присуща только Ц. А. Х.

79746. О новом щелочном растворителе целлюлозы: система целлюлоза — $Fe(OH)_3$ — винная кислота — NaOH. Яйме, Фербург (Über ein neues alkalisches Lösungsmittel für Cellulose: das System Cellulose — Eisen (III) — hydroxyd — Weinsäure — Natriumhydroxyd. Jayme G, Verburg W.), Reyon, Zellwolle und and. Chemiefasern, 1954, 32, № 5, 275—279 (нем.)

Наибольшая растворимость целлюлозы (**I**) в комплексном р-рителе получается, если состав содержит (на сухое в-во) 5,5—8% Fe $(OH)_3$, 39—46% винной к-ты и 48—56% NaOH при конц-ии его в водн. р-ре ~ 350 *г/л*. Образующийся при растворении **I** комплекс $[(C_4H_3O_6)_3Fe]Na_6$ обусловливает образование в р-ре «свободного NaOH» 2—3 н. конц-ии. Максим. конц-ия **I** в р-ре достигает 7,5% (чего нельзя осуществить с Na-цинкатами). **I** может быть выделена из р-ра в виде прозрачных пленок и нитей. Попытки замены в комплексе Na на K и Li, а винной к-ты — другими соединениями, содержащими COOH и OH-группы, не привели к положительным результатам. Возможности применения нового р-рителя ограничиваются р-циями **I** в щел. среде (мерсеризация, ксантогенирование, образование простых эфиров и т. п.). См: РЖХим, 1956, 59888. Ю. В.

79747. К вопросу о влиянии молекулярной неоднородности вискозной сульфитной целлюлозы на ее реакционную способность. Комаров Ф. П. Бум. пром-сть, 1954, № 2, 14

См. РЖХим, 1956, 66790.

79748. Влияние содержания азота в нитратах целлюлозы на вязкость растворов. Рибер (Der Einfluss des Stickstoffgehaltes auf die Viskositätszahl des Cellulosenitrates. Riiber Odd), Norsk skogind., 1955, **9**, № 6, 204—207 (нем.; рез. англ.)

При нитровании целлюлозы в мягких условиях смесью азотной и фосфорной к-ты и фосфорного ангидрида можно перевести ее в нитроцеллюлозу (**I**) без изменения степени полимеризации (СП) целлюлозы. С повышением содержания N в полученной **I** повышается также характеристическая вязкость η, вычисленная по ур-ниям: $СП = K_1\eta$ или $СП = K_2\eta^{\alpha}$. Для определения η можно пользоваться ур-нием $\nu_{13,8\%N} = A_N\eta_N$, где A_N — пересчетный коэфф. для перевода величин η, полученных для р-ров **I** (при любом проценте) N на **I** с 13,8% N ($\nu_{13,8\%N}$). Для **I** хлопковой A (12% N) = =1,93—1,97, для **I** из сульфитной целлюлозы A(12% N)= = 1,90; с повышением содержания N величина A падает с 1,90—2,0 до 1,0 (при N = 13,8%). Приведены графики для расчета величин A. А. П.

79749. Изучение реакции сероуглерода с едким натром методом абсорбционной спектрографии. Трейбер, Ланг, Мадер (Absorptionsspektrographische Beiträge zur Kenntnis der Reaktion von Schwefelkohlenstoff mit Natronlauge. Treiber E., Lang W., Mader E.), Holzforschung, 1954, **8**, № 4, 97—103 (нем.; рез. англ.)

Приведены результаты исследования продуктов взаимодействия NaOH и CS_2, образующихся при ксантогенировании целлюлозы. Особое внимание обращено на образование солей надтиоугольной к-ты. Н. Р.

79750. Успехи в области переработки и регенерации отработанных щелоков целлюлозно-бумажной промышленности за период с 1939 по 1954 г. Матагрен (Nouveautès et progrès de 1939 à 1954, dans les traitements et récupérations sur lessives residuaires de papeterie. Matagrin Am.), Papeterie, 1954, **76**, № 5, 305, 307, 309; № 6, 381, 383, 385, 387, 389; № 7, 449, 451, 453, 455, 457; № 8, 502—506; № 9, 567, 569, 571, 573, 574; № 10, 637, 639, 641—643; № 11, 697, 699, 701, 703, 705, 707; № 12, 803 805, 807; 1955, **77**, № 1, 45, 47, 49—51; № 2, 115, 117, 118, 120, 121; № 3, 187, 189, 191, 193, 195; № 4, 265, 266, 268, 269; № 5, 331, 333, 335, 337; № 6, 425, 427, 429 (франц.)

Обзор по вопросу использования и очистки отработанных щелоков (сульфитные с различными основаниями, сульфатные, натронные, от переработки макулатуры, от произ-ва целлюлозы хлорным способом) в разных странах (США, Канада, Скандинавские страны и др.). Приведен состав щелоков. Библ. 396 назв. Н. Р.

79751. Термодинамика процесса сожжения щелоков целлюлозного производства, содержащих Na-соединения. Бауэр, Дорленд (Thermodynamics of the combustion of sodium-base pulping liquors Bauer Thomas W., Dorland Rodger M.), Canad. j. J. Technol., 1954, **32**, № 3, 91—101 (англ.)

Приведены термодинамич. данные сожжения сульфатных щелоков. А. Х.

79752. Усовершенствование конструкции кулачковой корообдирки «Тампелла». Агеев И. К., Красильников В. М., Бум. пром-сть, 1956, № 4, 18—19

79753. Установка для концентрирования сульфитных щелоков, работающая на паре среднего давления. II. О'Доногью, Годдард, Эллёр (Medium pressure steam concentration of waste sulphite liquor — II. O'Donoghue J. P., Jr. Goddard H. O., Helleur D.), Pulp and Paper Mag. Canada, 1953, **54**, № 3, 230—238 (англ.)

Часть I см. Pulp and Paper Mag. Canada, 1950, **51**, № 3, 134—141

79754. Исследования по разработке метода определения конца сульфитной варки для целлюлоз, предназначенных для химической переработки. Протекта, Рутковский, Синдер-Лопинская (Badania nad opracowaniem metody ustalenia końca procesu warzenia siarczynowego dla mas celulozowych przeznaczonych do przerobu chemicznego. Protekta Jerzy, Rutkowski Jan, Sender-Lapinska Irena), Prace Inst. celul.-papiern., 1955, **4**, № 2, 24—33 (польск.; рез. русс., англ.)

Произведен в заводских условиях контроль сульфитной варки с целью правильного определения конца этого процесса по цвету щелока, по вязкости и по коэфф. рефракции щелока. За критерий оценки результатов принята зависимость вышеупомянутых показателей варочного щелока от вязкости целлюлозы и степени ее провара в конечной стадии варки. Определение конца варки на основании фотометрич. исследований цвета щелока дает возможность получить целлюлозу с требуемой вязкостью (точность ±5 *спуаз*) и степенью провара. Методы, основанные на использовании коэфф. рефракции и вязкости щелока, не дали в современных производственных условиях положительных результатов. А. Х.

79755. Анализ Na-карбоксиметилцеллюлозы титрованием в безводной среде. Сидери, Озоль (A nonaqueous titration assay for sodium carboxymethylcellulose. Sideri Catherine N., Osol Arthur), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1955, **44**, № 12, 759—760 (англ.)

Приведены 2 варианта метода определения Na в Na-карбоксиметилцеллюлозе (**I**) титрованием надхлорной к-той (**II**) в лед. уксусной к-те (**III**): а) 500 *мг* **I** нагревают с 80 *мл* **III** в течение 20 мин. на кипящей водяной бане, охлаждают до ~20° и титруют 0,1 н. р-ром **II** в диоксане, определяя конец титрования потенциометрически; 1 *мл* 0,1 н. **II** эквивалентен 2,299 *мг* Na; б) 500 *мг* **I** осторожно озоляют в платиновом тигле, после охлаждения остаток растворяют в **III** и далее поступают, как описано выше. Оба варианта метода проверены на 3 образцах **I** параллельно с методом осаждения Cu-соединения и применяемым в произ-ве методом озоления с последующим превращением в сульфат Na. Последний метод дал наиболее высокие результаты (в Na_2SO_4 найдено Fe), наиболее низкие результаты — вариант а), очевидно, часть **I** не входит в р-цию в образующейся дисперсной системе. Ю. В.

79756. Новый австрийский способ переработки макулатуры. Бер (New Austrian waste paper recovery method. Baer F. H.), Paper Ind., 1955, **37**, № 5, 435, 465 (англ.)

Макулатура загружается в герметич. стальной бак, в котором создается вакуум, а затем подается водн. р-р, содержащий хим. реагенты (названия не указаны) для

XUM

размягчения и набухания. Вакуумирование способствует равномерной пропитке бумаги, продолжающейся 20 мин. После этого макулатура ленточным транспортером, погруженным в воду, подается в гидроразбиватель, снабженный вертикальной мешалкой. Благодаря различному уд. весу и объему волокна и посторонних включений волокно уносится водой на очистку, а включения (клей, смола, типографская краска и др.) сбрасываются в сток. Узлы волокон размалываются на 12-ступенчатом микродезинтеграторе. Затем масса обезвоживается, сортируется и прессуется. В рулонах или мешках она отправляется потребителю. Скорость движения массы в установке 3,7—9,8 *м/сек*; т-ра обработки 20—30°; конц-ия хим. реагентов 0,5 об. %. Производительность установки 20 *т/сутки* (6000 *т/год*). Стоимость полученной целлюлозы всего на 20% превышает стоимость макулатуры. На установке можно регенерировать как волокно, так и каолин. Н. Ц.

79757. Отделка бумаги на суперкаландрах. Юй Чан-цзин, Бум. пром-сть, 1956, № 5, 10—14

Опыты проводились с документной бумагой (Б) (вес 75 *г/м²*) на семивальном эксперим. суперкаландре (рабочая ширина 400 *мм*) и линейных давл. 61 и 106 *кг/см* при $n=2$ (число захватов); 66 и 111 *кг/см* при $n=4$; 70 *кг/см*, 115 и 165 *кг/см* при $n=6$; скоростях 30, 130 и 160 *м/мин*. Каландрирование производилось короткое время. Гладкость лицевой стороны возрастает пропорционально повышению давления, увеличение числа захватов также влияет на гладкость Б, но при скорости 30 *м/мин* увеличение числа захватов выше 5 не повышает гладкости Б. Гладкость лицевой стороны Б уменьшается с возрастанием скорости суперкаландра; в этих же условиях гладкость сеточной стороны Б также понижается, но понижение гладкости сеточной стороны Б невелико. Показатели лоска Б вдоль и поперек хода полотна близки между собой. Г. Б.

79758. Опыты по определению прочности бумаги на разрыв. Ломм (Essais d'éclatement. Lhomme H.), Papeterie 1953, **75**, № 11, 731, 733, 735 (франц.)

79759. Долговечность целлюлозы, определяемая по искусственному старению, Недервен, Роэйен (La durabilité des pates chimiques jugée par le vieillissement artificiel. Van Nederveen G., Van Royen A. H. H.), Papeterie, 1953, **75**, № 12, 797, 799, 801, 803, 805, 807, 808 (франц.)

Приведены результаты опытов, проведенных с бумагой из хлопковой, тряпичной, древесной, полученной различными способами, и соломенной целлюлозы. А. Х.

79760. Стеаратохромихлорид для проклейки бумаги. Павлин (Stearato chromic chloride as a sizing agent for paper. Pavlin R. J.), Paper Mill News. 1953, **76**, № 49, 76, 78, 80, 82, 92 (англ.)

79761. О применении продуктов, получаемых из кукурузы, для производства картона и коробок. Льюис (How corn products are used in paperboard and boxes. Lewis Floyd A.), Fibre Containers 1953, **38**, № 9, 66, 68, 70, 72 (англ.)

Описаны типы крахмала, их свойства и применение. А. Х.

79762. Крахмальный клей для производства гофрированного картона. Хонш (Starch for the manufacture of corrugated board. Honsch W. M.), Starke, 1955, **7**, № 12, 299—305 (англ.; рез. нем.)

Для склеивания 3—5-слойного гофрированного картона, получаемого на машинах, работающих со скоростью ~150 *м/мин*, взамен жидкого стекла предложена композиция крахмального клея, состоящая из обычного и набухающего крахмалов с добавкой NaOH. Дана рецептура приготовления клея и исследована его вязкость при различных конц-иях и т-рах. Одновременно проведено сравнительное испытание клея Бауера с большими добавками химреагентов. В результате исследований рекомендуется метод приготовления и новый рецепт клея, состоящего из 9% набухающего крахмала, 91% обычной крахмальной пудры и 0,2—0,3% NaOH. Клей может быть приготовлен в резервуаре с обычной мешалкой. Исследования были проведены с пшеничным крахмалом. Н. Б.

79763. Замечания относительно повреждений серого картона из-за несоответствующего его хранения. Видерман (Observaţii asupra degradărilor prin depozitarea necorespunzătoare a mucavalei cenuşii. Wiedermann A.), Ind. lemn. celul. şi. hîrt., 1956, **5**, № **2**, 90—92 (рум.; рез. русс., нем.)

Указаны потери при произ-ве серого картона по данным, полученным в условиях произ-ва картонной ф-ки «Старуинца». Потери из-за долговременного хранения мокрого картона достигают 28%. Происходят они в основном в результате биохимич. повреждения листов при их хранении в мокром состоянии. Даны средства для устранения биохимич. повреждения картона. А. Х.

79764. Зависимость между весом одного квадратного метра картона и его номером. Гут (Rechnerische Zusammenhange zwischen dem g/m² — Gewicht und der Pappennummer. Gut Hermann), Wochenbl. Papierfabrik, 1955, **81**, № 19, 711—714 (нем.)

79765. Лак этиноль как средство повышения прочности и водостойкости древесноволокнистых плит. Федорович Г. П., Бум. пром-сть, 1955, № 10, 25—26

Лак этиноль (ЛЭ), дешевый побочный продукт произ-ва синтетич. каучука, представляет собою р-р смеси производных ацетилена (главным образом дивинилацетилена) в ксилольной фракции с т. кип. 120—150°. При изготовлении древесноволокнистых плит (П) на 1 *т* волокна добавляют 1000 *л* эмульсии ЛЭ (17% ЛЭ, 0,8% NaOH, 20% глины и 62,2% воды) и 160 *л* 6%-ной парафиноглиняной эмульсии; осаждение производят сернокислым глиноземом при pH среды 4,5. Технологич. режим обычный. Прочность получаемых П не ниже 400 *кг/см²*, водопоглощение не больше 4%. П повышенной прочности получают путем пропитки обыкновенных твердых П способом погружения и последующей термообработки. В результате обработки получаем П с объемным весом не менее 1000 *кг/м³*, водопоглощение 1,5—2,0%, механич. прочность не менее 600 *кг/см²*, вместо соответственно 800—900 *кг/м³*, 10—12%, и 291 *кг/см²* до пропитки. В. В.

79766. Кислотоупорные и неметаллические материалы для целлюлознобумажной промышленности. Гаврилеску (Holendrul pentru înălbirea celulozei privit din punct de vedere termic. Gavrilescu Gh.), Ind. lemn., celul. si hîrt., 1956, **5**, № 2, 85—89 (рум.; рез., русс., нем.)

Дан общий обзор кислотоупорных неметаллич. материалов, употребляемых в целлюлозно-бумажной пром-сти, в частности кислотоупорных бетонов в цементов, кислотоупорных материалов из пластич. масс. Уточнены их физ.-мех. характеристики. А. Х.

79767. Защитные футеровки и обмуровки оборудования целлюлознобумажной промышленности VI. Свечковский (Wykładziny i obmurza ochronne w przemyśle celulozowopapierniczym. VI. Świeczkowski Czesław), Przegl. papiern., 1953, **9**, № 11, 345—348 (польск.)

Сообщение V см. РЖХим, 1954, 47036

79768. Усовершенствование счетчика метража бумаги. Ярцев Н. Н., Бум. пром-сть, 1956, № 4, 25

79769. Регулятор системы Ски и Стратвейт. Ски (Régulateur de Siccité système Schie et Straatveit. Schie Arne J.), Papeterie, 1954, **76**, № **4**, 215, 217, 219—222; № 5, 324—328; № 6, 371—373, 376—377, (франц.).

Описаны устройство и работа регулятора для автоматич. определения содержания воды в разных точках бумажного полотна. Н. Р.

79770. О сорности бумаги. Мацейко, Нерыхлевский (O cętkowatości papieru. Maciejko Maria, Nierychlewski Tadeusz), Przegl. papiern., 1954, **10**, № 11, 341—344 (польск.)

Высокой чистотой поверхности должны обладать следующие бумаги: писчая высшего качества, печатная, чертежная, фотографическая, папиросная и электротехническая. В 1953 г. приняты с незначительными изменениями новые нормы согласно ГОСТу, существующему в Советском Союзе. Намечена разработка единой для производителя и потребителя методики определения сортности бумаги. Е. Г.

79771 К. Сахародобывающее и очистное отделение гидролизного завода. Эпштейн Я. В., М.—Л., Гослесбумиздат, 1956, 64 стр., илл., 1 р. 45 к.

79772 П. Переработка таллового масла. Фарбер (Processing tall oil. Farber Eduard) [Polyxor Chemical Co., Inc.]. Канад. пат. 511431, 29.03.55

Талловое масло обрабатывают неорганич. щел. в-вом в кол-ве, недостаточном для полной нейтрализации содержащейся в нем к-ты, но более чем 1/10 от кол-ва, необходимого для полной ее нейтрализации, затем фракционируют с получением кислого и нейтр. дистиллата; последний обрабатывается конц. H_2SO_4. О. С.

79773 П. Способ стерилизации бумаги и изделий из целлюлозы и получаемый продукт. Камлет (Product and process for sterilizing paper and pulp products. Kamlet Jonas) [The Kamlet Lab.]. Пат. США 2719787, 4.10.55

Патентуется фенилртутное производное карбоксиметилцеллюлозы и стерильная бумага (в которую введена в незначительном в качестве основной компоненты кол-ве) фенилфе ноксиуксусная к-та в фитоцидных конц-иях. Ю. В.

См. также: Лигнин, продукты распада, его биосинтез, хим. превращения 78204; 23263Бх, 23364Бх. Механизм р-ции окисления метанола, отделение формальдегида от др. альдегидов 77583, 78532. Укрепление разбавленной уксусной к -ты 79205. Окисление цимола 77100. Экстрактивные в-ва древесины 78264, 80170. Теоретич. вопр. по целлюлозе 77785, 78308, 79778. Метод определения нитроацетилцеллюлоз 78291. Использование отходов целлюлозного произ-ва 80173, 80182. Сточные воды бум. произ-ва 80455. Гигиена труда 80421

ИСКУССТВЕННОЕ И СИНТЕТИЧЕСКОЕ ВОЛОКНО

79774. Искусственные и синтетические волокна. Этьенн (Les fibres textiles artificielles et synthétiques. Estienne Victor), Rev. questions scient., 1955, **16**, Janvier, 75—92 (франц.)

Обзор мирового произ-ва искусств. и синтетич. волокон по сравнению с натуральными волокнами. Библ. 13 назв. С. С.

79775. Искусственные и синтетические волокна. Рогожин С. В., Химия в школе, 1954, № 1, 8—23

Популярный обзор способов получения. Д. Т.

79776. О полимеризации акрилонитрила. Сообщение II. О полиакрилонитриловых волокнах. Хуньяр, Рейхерт (Über die Polymerisation von Acrylnitril. II. Mitteilung über Acrylfasern. Hunyar Andreas, Reichert Hans), Faserforsch. und Textiltechnik, 1954, **5**, № 1, 1—18 (нем.)

Приводится большой эксперим. материал по изучению процесса полимеризации акрилонитрила различными методами при применении окислительно-восстановительных систем (ОВС). Исследовалось влияние различных факторов на процесс полимеризации, в частности влияние конц-ии ОВС, условий перемешивания и т-ры на продолжительность р-ции, выход полимера и его мол. вес. В качестве инициатора применялись ОВС, состоящие из персульфата и метасульфата калия, в качестве регулятора добавлялась соль Мора. Показано, что при низких конц-иях ОВС незначительное повышение конц-ии приводит к резкому снижению мол. веса, дальнейшее увеличение конц-ии ОВС практически не влияет на мол. вес получаемого полимера. Миним. значение мол. веса при этом составляет ~20 000. При повышении интенсивности перемешивания уменьшается время полимеризации и увеличивается выход и мол. вес полимера, однако получаются труднорастворимые продукты. Поэтому авторы предлагают новый метод проведения полимеризации акрилонитрила без перемешивания и без охлаждения. В этом случае понижение конц-ии ОВС, обусловленное ходом полимеризации, компенсируется повышением т-ры за счет выделяемой теплоты полимеризации. Описанным выше методом были получены сополимеры акрилонитрила с другими мономерами, напр. акрилоамидом, винилацетатом, метилметакрилатом, акрилатом и акриловой к-той, а также полимеры других мономеров. Сообщение I см. РЖХим, 1955, 30531. З. З.

79777. Получение смолы и волокна на основе акрилонитрила. Котина В. Е., Клименков В. С. Научн.-исслед. тр. Всес. н.-и. ин-та искусств. волокна, 1955, № 2, 109—114

Приводятся эксперим. данные по исследованию влияния различных инициирующих систем полимеризации акрилонитрила на свойства полимера. На основании полученных результатов разработан метод окислительно-восстановительной полимеризации с применением персульфата калия и гидросульфита натрия. Формование волокна проводилось из конц. р-ров полиакрилонитрила в диметилформамиде. В качестве прядильной ванны применялись различные реагенты: глицерин, синтетич. жирные к-ты и спирты, стеариновая и олеиновая к-та и другие в-ва. Приводятся физ.-мех. показатели волокон, полученных на различных прядильных ваннах, а также изменение свойств волокна в процессе вытягивания, сушки и терморелаксации. З. З.

79778. К вопросу о реакционной способности вискозных целлюлоз. Корчемкин Ф. И., Жеребов Л. П, Ж. прикл. химии, 1955, **28**, № 8, 827—876

Различные исследователи связывают реакционную способность целлюлозы с различными ее свойствами — морфологич. структурой волокна, состоянием наружной оболочки волокна, формой макромолекул, кол-вом водородных связей, наличием пентозанов и гемицеллюлоз и рядом других свойств. Реакционная способность вискозных целлюлоз определяется по способности давать фильтрующиеся р-ры. Исследование процесса набухания вискозных, а также более жестких целлюлоз и хлопковой ваты в реактиве Швейцера показало, что волокна вискозных целлюлоз не образуют чёток, в то время как на волокнах более жестких целлюлоз чётки образуются; это объясняется тем, что наружные слои волокна вискозных целлюлоз ослаблены настолько, что не могут образоваться местные перетяжки. При уменьшении конц-ии реактива Швейцера давление набухания становится меньше и на волокнах вискозных целлюлоз появляются чётки. При набухании грубого целлюлозного волокна, предварительно истертого в ступке, образования чёток не происходит, что также связывается с разрушением наружных слоев волокна. В процессе получения вискозных целлюлоз происходит не только разрушение наружных слоев волокна, но и ряд других изменений, напр. изменение хим. состава волокна, поэтому было бы неправильным связывать реакционную способность вискозных целлюлоз исключительно с состоянием наружных слоев волокна. Ю. В.

79779. Растворители для полиакрилонитрила. Хэм (Spinning solvents for polyacrylonitrile. Ham George E.), Industr. and Engng Chem., 1954, **46**, № 2, 390—392 (англ.)

Для полиакрилонитрила (**I**) предложено большое число р-рителей: H_2SO_4, водн. р-ры $ZnCl_2$, NaCNS и другие соли, четвертичные аммониевые соединения, бутиролактон, 2-пирролидон, амиды, динитрилы, дитиоцианаты, сульфоны, сульфоксиды, циклич. ангидриды, нитросоеди-

ХИМ

нения, фосфиты, фосфаты, амидофосфаты, диоксанон и ряд др. Однако не все эти соединения пригодны для получения стабильных прядильных р-ров **I**, H_2SO_4 и четвертичные аммониевые соединения омыляют и деструктируют **I**; бутиролактон и 2-пирролидон неприемлемы ввиду их неустойчивости. Малеиновый ангидрид и сукциновый ангидрид выкристаллизовываются при охлаждении р-ров **I** и требуют для формования волокна прядильной ванны, содержащей спирт или NaOH. Недостатком $NCCH_2CONH_2$ является высокая т. пл. 118—119°. $CH_3CON(CH_3)_2$ растворяет сополимер $CH_2{=}CHCN$ и $CH_2{=}CHOCOCH_3$ и **I**, полученный в присутствии SO_2. Безводн. CH_3NO_2 растворяет сополимер $CH_2{=}CHCN$ и $CH_2{=}CHOCOCH_3$. **I** хорошо растворим в CH_3NO_2, содержащем 6% H_2O, при т-рах $>50°$. Однако формование волокна из р-ров **I** в CH_3NO_2 не может быть осуществлено по водн. способу. Диметилфосфит дает стабильные р-ры **I**, но при формовании волокна по водн. способу быстро гидролизуется. Диэтилфосфит и тетра-*кис*-диметиламидофосфит растворяют сополимеры $CH_2{=}CHCN$ и $CH_2{=}CHOCOCH_3$. Прядомость р-ров **I** и скорость диффузии р-рителя из волокна при формовании волокна по водн. способу зависит от коэфф. распределения р-рителя между водой и волокном. Растворы **I** в р-рителях, содержащих NO_2, CN, ангидридные и лактонные группы, не могут быть переработаны на волокно по водн. способу. Волокно из р-ров **I** в $HCON(CH_3)_2$, этиленкарбонате, диметилфосфите, диметиламидофосфате и диоксаноне можно формовать по водн. способу. Несмотря на то, что бутиролактон, малеиновый ангидрид полностью, а CH_3NO_2, $NCCONH_2$ и $ClCH_2CN$ заметно растворимы в воде, формование полиакрилонитрилового волокна из р-ров **I** в этих р-рителях по водн. способу не представляется возможным. Уолкером предложено ур-ние для определения когезионной энергии плотности (КЭП) органич. р-рителей КЭП$=(L_{20}-\mu RT)/V_{20}$, где L_{20}—скрытая теплота парообразования при 20°, V_2 — молекулярный объем при 20° и $\mu = PV/RT$. По Уокеру, в-ва, имеющие значения КЭП, близкие к значению КЭП для **I**, являются р-рителями для **I**. Однако целый ряд хороших р-рителей для **I**, напр. $HCON(CH_3)_2$, имеет значения КЭП, сильно отличающиеся от значения КЭП для **I**, поэтому применение этого правила ограничено. Ю. В.

79780. Исследования в области получения синтетических карбоцепных волокон. 1. Влияние молекулярного веса сополимера «санив» на условия формования и свойства волокна. 2. О механизме процесса терморелаксации карбоцепных волокон. Зазулина З. А., Роговин З. А., Текстильная пром-сть, 1956, № 2, 18—20; Коллоид. ж., 1955, **17**, № 5, 343—346.

1. Исследовалось влияние мол. веса сополимера акрилонитрила и винилиденхлорида на свойства получаемого из него волокна, «санив» Формование волокна проводилось из эквивязких ацетоновых прядильных р-ров фракций сополимера с мол. в. 620 000, 290 000 и 130 000. Конц-ия сополимера в р-ре соответственно составляла для I фракции 6,5%, II фракции 12,5% и III фракции 22%. Формование волокна проводилось по мокрому способу на бобинной прядильной машине в одинаковых условиях: прядильная ванна 4—6%-ный водн. р-р ацетона, т-ра 52°, путь нити в ванне 130 *см*. Показано, что с понижением мол. веса сополимера «санив» (с 620 000 до 290 000) и соответствующим повышением конц-ии полимера в р-ре значительно улучшаются условия формования волокна: увеличивается максим. возможная скорость прядения и степень вытягивания на прядильной машине, улучшается внешний вид волокна, повышается прочность и удлинение и особенно устойчивость к многократным деформациям. Последующие процессы упрочнения и терморелаксации сглаживают разницу в прочности и удлинении волокон вследствие повышения равномерности структуры волокна, однако сохраняется резкое различие в устойчивости к многократным деформациям. Дальнейшее снижение мол. веса сополимера «санив» (до 130 000), несмотря на повышение конц-ии полимера в р-ре, приводит к ухудшению мех. свойств волокна.

2. Исследовался процесс терморелаксации волокна «санив», подвергнутого вытягиванию в средегорячего воздуха на 150—500%. Терморелаксация проводилась при 40—160° в течение различного времени как на жесткой паковке, так и в мотках — в условиях свободной усадки волокна при прогреве. Показано, что максим. улучшение комплекса механич. свойств волокна при терморелаксации достигается при прогреве волокна в условиях свободной усадки при 120° и в течение 60 мин. На основании параллельных структурных и термохим. измерений установлено, что в процессе терморелаксации как на жесткой паковке, так и в условиях свободной усадки происходит отчетливое снижение степени ориентации макромолекул в волокне. Однако в процессе релаксации волокна понижение степени ориентации сопровождается одновременным повышением интенсивности межмолекулярного взаимодействия. Приведены возможные объяснения полученных данных. З. З.

79781. Волокна из поливинилхлорида. Кох (Fils et fibres de chlorure de polyvinyle. Koch P. A.), Teintex, 1955, **20**, № 10, 775, 776, 779, 781, 782, 785, 787 (франц.)

Обзор способов получения, свойств и применения волокон из полимеров и сополимеров винилхлорида. Библ. 86 назв. С. С.

79782. Промышленное производство синтетического волокна терилен.— (Large scale production of terylene begins.—), Times Rev., Ind., 1955, **9**, № 97, 10—11 (англ.)

Краткие сведения о з-де териленового волокна в Вильтоне (Англия) производительностью 5 тыс. *т* волокна в год, о технологич. процессе, оборудовании и аппаратуре для получения полиэтилентерефталата, формования и вытягивания волокна, а также об ассортименте выпускаемой з-дом продукции (2 вида шелка различных номеров, штапельное волокно — блестящее и матированное в резаном виде и в жгуте). Ю. В.

79783. Формование и свойства полиамидных волокон. Микок (Production of fibres from 6,6- 6,10-and 6-polyamides. Meacock G.), J. Appl. Chem., 1954, **4**, № 4, 172—177 (англ.)

Различие физ. и хим. свойств полиамидов 6,6- 6,10- и 6 обусловливает различие в условиях формования и свойствах получаемых волокон. Т-ра плавления 6- и 6,10-полиамидов 214°, т-ра плавления 6,6-полиамида 264°, поэтому формование волокна из 6-и 6,10-полиамидов осуществляется при более низкой т-ре расплава; кроме того, термостойкость 6,6-полиамида ниже, чем полиамидов 6,10 и 6. Основным моментом, усложняющим процесс формования волокна из 6-полиамида, является наличие в полимере в равновесном состоянии ~10% мономера. Волокна, сформованные из 6,6-, 6,10- и 6-полиамидов, поглощают в нормальных условиях соответственно 4,1; 4,2 и 2,6% влаги. Волокно из 6-полиамида обладает сравнительно низким начальным модулем. Ю. В.

79784. Новый способ получения вискозных растворов. Могилевский Е. М., Хим. наука и пром-сть, 1956, **1**, № 1, 38—44

Описаны преимущества нового способа получения вискозных р-ров в одном аппарате перед старым стандартным и усовершенствованным полунепрерывным. Основными недостатками стандартного способа являются: большое кол-во разнотипного производственного, транспортного и вспомогательного оборудования, требующее больших площадей хим. корпуса, неравномерность и продолжительность основных стадий технологич. процесса — мерсеризации, предсозревания и ксантогенирования. При усовершенствованном способе осуществляются непрерывный процесс получения щел. целлюлозы и совмещенные в одном аппарате, типа «Симплекс», или вакуумксантат-смесителе, ксанто-

генирование и растворение. При этом сохраняются все операции предварительного созревания, разделяющие эти две стадии технологич. процесса. Из приведенных схем видно, что основное оборудование хим. цехов для обоих процессов остается громоздким и составляет не менее десяти типов аппаратов. По новому способу получения вискозных р-ров в одном вискозном аппарате (ВА) проводятся следующие процессы: 1) совмещенный процесс мерсеризации рассчитанным кол-вом р-ра NaOH и деструкции щел. целлюлозы с применением окислителей и повышенной т-ры; 2) ксантогенирование и разбавление ксантогената. Продолжительность всего процесса в аппаратах ВА составляет 6—8 час. при загрузке целлюлозы 1100—1400 *кг*. Полученная масса поступает в дорастворитель и дальше проходит обычные операции подготовки прядильных р-ров. При работе с аппаратом ВА отпадают операции загрузки, выгрузки и транспортирования полупродуктов, возрастает производительность труда, снижается вредность произ-ва, уменьшаются размеры капиталовложений. Р. Н.

79785. Исследование процесса образования гидратцеллюлозных нитей из вискозы. Кларе, Грёбе (Untersuchungen über die Bildung von Celluloseregeneratfäden aus Viskose. Klare Hermann, Gröbe Anneliese), Faserforsch. und Textiltechnik, 1955, **6**, № 3, 97—105 (нем.)

Путем наблюдений с помощью микроскопа исследовался физ.-хим. процесс формования вискозной нити на пути от фильеры (Ф) до выхода из прядильной ванны. Приведены фотографии и подробное описание аппаратуры и конусообразной стеклянной Ф для прядения одиночной нити. Подача вискозы, прядильная ванна с микроскопом и приспособление для приема нити смонтированы на 3 отдельных подставках во избежание сотрясений микроскопа. Опыты проводились серийно с переменными диаметрами отверстия Ф, конц-ией к-ты в ванне и скоростью прядения (соответственно в пределах 0,12—0,06 *мм*, 125—600 *г/л* и 5—25 *м/мин*). Экспериментально установлены оптимальные места и кол-во микроскопич. замеров поперечника нити на протяжении 40 *см* от Ф до выхода из ванны. Диаметр нити на расстоянии 0,05 *мм* от Ф, в зависимости от соотношения скорости приема на галету — v_2 к скорости истечения вискозы — v_1 (v_2/v_1), может быть больше или меньше диаметра отверстия Ф, постепенно уменьшается на пути нити 200—300 *мм*, а дальше становится постоянным. Исследовались изменения отношения площадей (Q_B) конечного поперечного сечения нити, измеряемого на расстоянии 400 *мм* от Ф, в зависимости от величины v_2/v_1, размера отверстия Ф и конц-ии H_2SO_4 в ванне. Показано, что зависимость $Q_B = K(v_1/v_2)$ выражается прямой линией и характеризует набухание волокна. Величина Q_B возрастает с уменьшением размера отверстия Ф и с увеличением конц-ии к-ты в прядильной ванне. Р. Н.

79786. О получении упрочненного вискозного штапельного волокна высоких номеров. Меос А. И., Сорокин Я. З., Гайлевский Л. И., Текстильная пром-сть, 1955, № 12, 23—25

В полупроизводственных условиях разработаны основные предварительные технологич. параметры режима упрочнения штапельного волокна № 6000—7500. Получено волокно с разрывной длиной 23—24 *км* и удлинением 15—16%. Повышение прочности достигается вытягиванием свежеспряденного жгута в пластификационной ванне между триовальцами. Для получения устойчивой пластификационной вытяжки и ликвидации обрыва элементарных волокон необходимо увеличить остаточный ксантогенат в свежеспряденном волокне перед первыми триовальцами до 30—40 *мл* 0,1 NJ_2 (йодометрический метод определения). Это возможно осуществить путем снижения т-ры осадительной ванны до 38—40°. Рекомендуются следующие параметры осадительной ванны для получения упрочненного штапельного волокна высоких номеров: содержание H_2SO_4 120—125 *г/л*; Na_2SO_4 300—310 *г/л*; $ZnSO_4$ 16—18 *г/л*, т-ра ванны 30—40°. З. З.

79787. Совмещение операции отбелки и отделки вискозного волокна. Могилевский Е. М., Харькова О. Г., Научн.-исслед. тр. Всес. н.-и. ин-та искусств. волокна, 1955, 2,71—76

Проведение процесса беления вискозного волокна $NaClO_2$ без последующей промывки дает возможность совместить операцию отбелки и отделки и сократить ряд операций, которые являются обязательными при существующих методах отделки шелка. Проведена эксперим. проверка возможности совмещения указанных операций на машинах непрерывного процесса и при отделке в мотках. Отбелка на машинах непрерывного процесса проводилась $NaClO_2$ при содержании активного Cl 0,5—1,2 *г/л* в присутствии органич. к-ты, в частности CH_3COOH при pH 3,5—4,0, т-ре 68—72° и продолжительности обработки 20—25 сек. При отделке шелка в мотках применялись отбельные ванны с содержанием активного Cl 1,7—0,3 *г/л* при pH 3,5—4,0 и 3 *г/л* авирола. Т-ра р-ра 73—78°, время обработки 5—10 мин. Физ.-мех. показатели и степень полимеризации волокна, определенные непосредственно после обработки и после длительного хранения (110 суток и 3-часовой прогрев при 105°), практически не меняются. Однако необходимо отметить, что воздуховоды и вентиляторы сушилок должны быть стойки к действию ClO_2, который выделяется при разложении хлорита в кислой среде. З. З.

79788. Быстрый метод определения сульфатов в осадительной ванне. Ионеску (Dozarea rapidă a sulfaţilor din baia de filat a mătăsii viscoză. Ionescu Maria), Ind. textilă, 1955, **6**, № 1, 19—26 (рум.; рез. русс.)

Испытано несколько методов определения сульфатов в осадительной ванне. Установлено, что наиболее удобным является метод осаждения сульфатов $BaCl_2$ и титрования избытка $BaCl_2$ пальмитатом калия. С. С.

79789. Упрочнение хлоринового волокна. Геллер Б. Э., Текстильная пром-сть, 1956, № 3, 29—31

Изучался процесс упрочнения хлоринового волокна путем вытяжки в различных условиях. Вытягивание при набухании полимера в водноацетоновых смесях различных т-р не дает упрочнения. Положительные результаты получены в процессе «горячей» вытяжки в атмосфере нагретого воздуха. Исследовалось влияние т-ры, степени вытяжки и ступенчатых вытяжек на изменение прочности, удлинения, теплостойкости, числа двойных изгибов, рентгенограммы и других свойств волокна. Из приведенной кривой относительная деформация —т-ра следует, что величины упругой, высокоэластической и пластической деформаций при одинаковых скорости и напряжении определяются температурными условиями, от которых в значительной мере и зависит эффект упрочнения при вытягивании. Наилучшие разультаты достигаются при 4—5-кратной вытяжке и т-ре 95—105°, близкой к т-ре вязкого течения, но не выше ее. Применение многоступенчатых вытяжек нецелесообразно, так как приводит лишь к незначительному улучшению физ.-мех. показателей. Р. Н.

79790. Вопросы отделки изделий из синтетических волокон. Часть II. Фитца (Die Situation der Chemiefaserausrüstung. II. Fitza Erich), Reyon, Zellowolle und and. Chemiefasern, 1955, № 11, 747—748 (нем.)

Приводятся данные по состоянию машинного парка пром-сти хим. волокон, и по финансированию машиностроительной пром-сти, выпускающей оборудование для произ-ва хим. волокон в Германии. Часть I см. РЖХим, 1956, 55804. З. З.

79791. Применение холода при получении и переработке синтетических и искусственных волокон. Хейнц (Kälteanwendungen bei der Herstellung und Verarbeitung synthetischer Fasern. Heins Georg), Kältetechnik, 1955, **7**, № 2, 44—46 (нем.)

XUM

При получении искусств. и синтетич. волокон на ряде стадий технологич. процесса возникает необходимость в применении холодильных установок для отвода образующегося тепла. В статье описаны технич. устройства и машины для получения холода. Г. С.

79792. Искусственные волокна в резиновой промышленности. Часть 2. Иллингуэрт (Man-made fibres in the rubber industry. Part 2. Illingworth J. W.), Fibres, 1954, **15**, № 12, 395—399 (англ.)

При нагревании синтетич. волокон при 100° терилен полностью сохраняет свою прочность в течение 20 дней, орлон—80 дней. Хлопок в таких условиях сохраняет соответственно 92 и 68%, а найлон 82 и 43% первоначальной прочности. При нагревании волокон при 130° в течение 20 дней терилен сохраняет 95% прочности, орлон 91%, хлопок 38%, а найлон 21%. Увеличение крутки хлопкового корда, хотя и снижает его прочность, но повышает сопротивление утомлению. То же наблюдается для корда из синтетич. волокон: найлона, вискозы, терилена и др. Текстильные волокна после растяжения имеют остаточные деформации. Чем больше удлинение полученной из них пряжи, тем менее стабильны ее размеры. Повышение стабильности путем снижения крутки приводит к снижению усталостной прочности. Поэтому удлинение вискозного кордного волокна снижают соответствующим подбором натяжения при его пропитке и последующей сушке: удлинение вискозного кордного волокна без предварительного натяжения составляет 19% при 4,1 *кг* и снижается до 5% после натяжения в 3,6 *кг*. Вытягивание корда из найлона производится при повышенных т-рах (235°) под натяжением 2,85 *кг* на денье корда структуры 3/3/210. Описана машина для обработки пряжи найлона, обеспечивающая требуемое удлинение волокна, пропитку и сушку. Термопластичные волокна найлона и терилена дают усадку при нагревании. Наиболее перспективными волокнами в резиновой пром-сти являются вискозный корд, найлон и терилен. Часть I см. РЖХим, 1956, 52425 А. Л.

79793. Волокна из сополимеров. (Таблицы волокон). Кох [Mischpolymerisat-Faserstoffe. (Faserstoff Tabellen). Koch Paul-August], Textil-Rundschau, 1955, **10**, № 9, 486—490 (нем.)

Получение и свойства волокон из сополимера, состоящего из 60% винилхлорида и 40% акрилонитрила, известных под названиями как «дайнел» (штапельное волокно) и «виньон N» в виде нити бесконечной длины. Библ. 48 назв. А. В.

79794. Производство волокна винилон из поливинилового спирта. Томонари (The development of vinylon. Tomonari T.), Text. Weekly, 1954, **53**, № 1369, 1762, 1764, 1766 (англ.)

Краткий обзор свойств волокна винилон и областей его применения. Ю. В.

79795. Новое полиамидное волокно энант. Стрепихеев А. А., Топчибашева В. Н., Шейн Т. И., Текстильная пром-сть, 1956, № 1, 33—34

В последние годы получена новая полиамидная смола энант, которая по многим физ.-мех. показателям аналогична смоле капрон, но выгодно отличается от нее тем, что не содержит мономерного лактама и обладает большей термостабильностью при повышенных т-рах (260—300°); физ.-мех. свойства смолы энант при 260° остаются неизменными даже после продолжительного нагревания. Т-ра плавления смолы энант 225°, смола растворяется в конц. минер. и органич. ($HCOOH$, CH_3COOH) к-тах, феноле, крезоле; гигроскопичность составляет 2,4% при влажности воздуха 60%. Волокно энант различных номеров по физ.-мех. показателям не уступает волокну капрон; модуль упругости волокна энант выше, чем у капрона. Волокно энант обладает также и более высокой светостойкостью. Приводятся сравнительные данные по испытанию волокна энант и капрон. З. З.

79796. Свойства и промышленное использование волокна терилен. Марвин (The industrial uses «Terylene» polyester fibre. Marvin D. N.), Instn Prod. Engrs. J., 1955, **34**, № 4, 231—238 (англ.)

Полиэфирное волокно терилен (Т) формуется из расплава полиэтилентерефталата и выпускается в виде шелка высокой и средней прочности и штапельного волокна. Т имеет следующие физ.-мех. показатели (для шелка высокой и средней прочности и штапельного волокна соответственно): разрывная прочность 6—7, 4,5—5,5 и 3,5—4,0 *г/денье*, разрывное удлинение 7,5—12,5, 15—25, 25—40%, начальный модуль ~120, ~100 и 50—55 *г/денье*. Уд. в. Т—1,38. Т обладает высокой устойчивостью к истиранию, к действию многократных деформаций. Т гидрофобно, не теряет прочности в мокром состоянии и при 65% относительной влажности воздуха и 25° поглощает 0,4% влаги. Т устойчиво к действию органич. р-рителей (ацетон, бзл, трихлорэтан, четыреххлористый углерод), органич. и минер. к-т, в том числе и HF. Его устойчивость к действию щелочей несколько ниже, чем к действию к-т. По светостойкости Т не уступает природным волокнам. Волокно, прогретое при 150° в течение 100 час., сохраняет 50% начальной прочности. Т термопластично; при повышенных т-рах снижается прочность волокна и увеличивается удлинение. При т-ре 180° прочность Т составляет 50% от начальной. При действии высоких т-р Т претерпевает усадку, при этом возрастает разрывное удлинение и снижается начальный модуль волокна. Однако, если Т предварительно прогреть при 200—220° в условиях, препятствующих свободной усадке волокна, то при последующем прогреве волокна при 150° в течение 20 мин. значения разрывного удлинения и начального модуля почти не изменяются. Благодаря комплексу ценных свойств Т может найти широкое применение в хим., металлургич., текстильной, шинной пром-сти, электропромышленности, морском деле и других отраслях техники. Ю. В.

79797. Сопоставление синтетических волокон с шерстью и хлопком. Риго (Les textiles synthétiques face a la laine et au coton. Rigot Hubert), Bull. techn. Suisse romande, 1955, **81**, № 21-22, 425—428 (франц.) Обзор. С. С.

79798. Анизотропия набухания. I. Ее значение и связь с поведением волокон при крашении. Пент, Роша (La notion d'anisotropie de gonflement. I. Recherches expèrimentales sur sa validitè et ses relations avec le comportement en teinture des rayonnes. Pinte le Ch., Rochas Paul), Bull. Inst. text. France, 1954, № 46, 7—19 (франц, рез. англ.)

Исследование стенозированных вискозных волокон показало, что если при введении CH_2O набухание волокна по весу снижается с 80 до 45%, вследствие образования метиленовых мостиков, то анизотропия набухания при этом заметно не изменяется (с 5,2 до 5,5). Объясняется это тем, что при стенозировании ориентация молекул целлюлозы не изменяется. Исследование накрашиваемости волокон с различной степенью вытяжки показало, что для таких красителей с большими молекулами, как голубой диаминовый FF, изменение ориентации молекул влияет как на кинетику, так и на равновесное состояние при крашении. В случае применения красителей с меньшими молекулами, как бензопурпурин 4B, ориентация молекул влияет только на кинетику и не влияет на кол-во выбранного красителя в равновесном состоянии. С. С.

79799. Изучение усталостной прочности высокополимеров. Мовиссо (Contribution a l'etude de la résistance a la fatique des hauts polymères fibreux. Mauvisseau Pierre), Bull. Inst. text. France, 1955, № 51, 47—78 (франц.; рез. англ.)

Подробно изучены процессы «усталости» и течения кордного волокна при статич. и повторной динамич. нагрузках. Установлено, что кривые деформации волокна 400-го денье во времени при статич. нагрузке, равной 65% от разрывной, почти полностью совпадают с кривыми, полу-

ченными при повторной динамич. нагрузке (750 циклов/ /мин.), равной 4—7% от разрывной для трощенного корда (3 × 3). Для характеристики усталостной прочности волокон автор рекомендует пользоваться двумя показателями: 1) отношением модуль эластичности/разрывная нагрузка, которое характеризует интенсивность течения волокна (модуль эластичности вычисляется в области, близкой к разрыву); 2) временем, необходимым для разрыва нити при статич. нагрузке, равной 65% от разрывной. Сравнение образцов вискозного корда, спряденных в ванну, содержащую 2, 35 и 70 *г/л* $ZnSO_4$ (**I**) показало, что с увеличением содержания **I** резко возрастает усталостная прочность волокна. Исследование структуры этих образцов путем определения поглощения воды, скорости гидролиза, наличия ориентационной рубашки и рентгенографическим методом показало, что с увеличением конц-ии **I** возрастает плотность ориентационной рубашки, а структура волокна становится более аморфной. Автор объясняет это тем, что **I** оказывает сильное коагулирующее действие и в то же время замедляет разложение ксантогената. Этим создаются условия для вытяжки и для высокой ориентации волокна без кристаллизации. Исследование корда из найлона показало, что повышенную усталостную прочность имеет образец, нагретый в течение 36 час. при 130° и в атмосфере N_2, затем быстро охлажденный. После обработки разрывная нагрузка и удлинение образца не изменяются, но модуль эластичности понижается. Исключительная усталостная прочность найлона объясняется низким значением отношения модуль эластичности/ разрывная нагрузка. С. С.

79800. Влияние света на синтетические полиамидные волокна. Виня (Despre influenta luminii asupra fibrelor sintetice poliamidice. Vinea E.), Ins. textilă, 1956, **7**, № 1, 22—29 (рум.; рез. русс., нем.)

Под действием света снижается разрывная прочность и удлинение полиамидных волокон. Матированный капрон теряет крепость в 3 раза больше, чем блестящий. Крашение капрона протравными красителями не улучшает его стойкости к свету. Применение хромирования после или во время крашения кислотными протравными красителями улучшает прочность к свету как волокна, так и самой окраски. С. С.

79801. Найлон и хлопчатобумажная пряжа — материалы для рыболовных сетей. Штефэнеску (Nylonul si bumbacul, materiale textile pescăreşti. Stefănescu A.), Bul. Inst. cercetări piscicole, 1955, **14**, № 3, 81—84 (рум.)

В результате испытаний рыболовных сетей из найлона и хлопчатобумажной пряжи в различных условиях установлено следующее: прочность сетей из найлона в 2—3 раза больше хлопчатобумажных сетей; сети из найлона в воде через 18 час. при 15—18° теряют 9,9—12% прочности, после чего прочность остается постоянной, сети из хлопчатобумажной пряжи в этих же условиях через 18 час. увеличивают прочность на 7,5—19,3%, но через 5 дней прочность падает вследствие гниения; удлинение найлоновых нитей в 2 раза выше хлопчатобумажных; найлон гораздо труднее связывается в узлы, причем узел, связанный из сухих нитей, легко развязывается (вследствие чего их рекомендуется связывать в мокром состоянии); прочность найлона с узлом падает на 10,8—47,6% в сухом и на 7,7—48,5% в мокром состоянии, а крепость хлопчатобумажной пряжи с узлом падает на $\leqslant$12,6% в сухом и на 22,4% в мокром состоянии. С. С.

79802. Качественное определение синтетических волокон. Швенкедель (Die qualitative Bestimmung der synthetischen Fasern. Schwenkedel Siegfried), Textil-Praxis, 1955, **10**, № 9, 918—920 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Описаны методы качеств. определения различных видов синтетич. волокон (из поливинилхлорида, полиамидных, полиэфирных, полиакрилонитриловых), а также их смесей. К этим методам относятся: 1) методы хим. анализа (обработка различными хим. реагентами или р-рителями, методы окрашивания, сухой дистилляции, проба на сжигание); 2) разделение с помощью р-рителей; 3) микроскопич. испытания и 4) спец. р-ции. Приводится ряд сводных таблиц по качеств. определению волокон различными методами. З. З.

79803. Микрохимические реакции распознавания синтетических волокон. Кунце (Mikrochemische Reaktionen zur Unterscheidung von synthetischen Fasern. Kunze W.), Reyon, Zellwolle und and. Chemiefasern 1955, № 6, 386—387 (нем.)

Описаны методы микрохимич. анализа синтетич. полиакрилонитриловых и полиэфирных волокон. Анализ полиакрилонитрилового волокна основан на определении CN-групп. При действии на волокно р-ра дифениламина в H_2SO_4 через 1/2—3/4 мин. волокно постепенно окрашивается в синий цвет. Полиэфирное волокно типа дакрон, диолен, терилен подвергается щел. гидролизу. При этом после нейтр-ции выпадает терефталевая к-та в виде белого кристаллич. порошка, которая и определяется микрореакцией на дикарбоновые ароматич. к-ты. Приводятся методики приготовления реактивов, необходимых для анализа. З. З.

79804. Рентгеновский метод исследования волокон. Херл (Looking at fibres with X-rays. Hearle J. W. S.), Skinnek's Silk and Rayon Rec., 1955, **29**, № 7, 760—763 (англ.)

С помощью рентгенографич. метода можно выяснить ряд вопросов, связанных со структурой волокон, и составить представление о степени упорядоченности макромолекул, о степени кристалличности волокна, о колич. соотношении фаз в волокне, о форме и характере упаковки макромолекул в кристаллич. участках, о размере элементарной ячейки, а также легко осуществить распознавание различных видов волокон. Приводятся рентгенограммы 22 волокон. Ю. В.

79805. Переработка синтетического волокна перлон в смеске со штапельным волокном на оборудовании хлопкопрядильных фабрик. Влэдуц (Prelucrarea fibrei sintetice «Perlon» în amestec cu celofibra pe utilajul din filatura de bumbac. Vlădut N.), Ind. textilă, 1955, **6**, № 10, 347—351 (рум.; рез. русс.)

Описаны технологич. процесс и меры по переделке оборудования хлопкопрядильных фабрик, которые необходимо принять для переработки синтетич. волокон в смеске со штапельным волокном. Приводится характеристика пряжи, полученной из смеси, содержащей 15, 33 и 50% перлона. С. С.

79806. Дополнение к статье «О свойствах, переработке и потребительской ценности волькрилонового волокна».— (Ergänzung zum Aufsatz «Über Eigenschaften, Verarbeitung und Gebrauchswert der Wolcrylongarne bzw. Wolcrylonmischgarne».—), Textil- und Faserstofftechnik, 1955, **5**, № 5, 300 (нем.)

Вследствие возможного применения полиакрилонитрилового волокна волькрилон для технич. целей необходимо изучить термостойкость этого волокна. Приведены сравнительные данные об изменениях прочности и удлинения волькрилонового, перлонового и хлопкового волокон в результате 1-часовой термообработки их при т-ре 100—200°. См. РЖХим, 1956, 41554. А. В.

79807 П. Волокнообразующий сополимер. Крей, Хэм (Fiber forming copolymer. Craig Alfred B., Ham George E.), [The Chemstrand Corp.]. Пат. США 2716640, 30.08.55

Патентуется композиция, состоящая из 85—98 вес.% полиакрилонитрила и 2—15 вес% соединения, имеющего структурную ф-лу (**I**), где R—H, Cl или CH_3, а *n* — целое число от 0 до 4. Б.К.

N
$CH_2(CH_2)_{n-1}CH_3$
$N—CH_2CR=CH_2$ I

XUM

70808 П. Получение окрашиваемых волокон из сополимеров акрилонитрила с амидами кислот. Кувер, Дикки (Verfahren zur Herstellung von zu Textilfasern verspinnbaren Polymerisationsprodukten. Coover Harry Wesley, Dickey Joseph Benjamin) [Eastman Kodak Co.]. Пат. ФРГ, 925734 28.03.55

Для облегчения крашения полиакрилонитриловых волокон в макромолекулу полимера вводятся амидные группы путем сополимеризации акрилонитрила (60—90%) и амида алкиленкарбоновой к-ты с 3—5 атомами С в кислотном радикале (10—40%). В качестве подобных амидов могут быть использованы: $CH_2{=}CHCONHR$, $CH_2{=}C(CH_3)CONHR$, $CH_2{=}C(CH_3)CONR_1R_2$, $CH_2{=}C(CH_2CONHR)CONHR$. Для этой же цели могут быть использованы поли-N-акриламид, поли-N-N′-диметилметакриламид и др. Так, напр., для получения волокнообразующего сополимера растворяют 2 *г* поли-N-метилакриламида в 100 *мл* воды, содержащей 0,1 *г* $(NH_4)_2S_2O_8$, 0,1 *г* $KHSO_3$ и 8 *г* акрилонитрила. После 16 час. из р-ра выделяется сополимер (выход 8,7 *г*), содержащий 19 вес. ч. N-акриламида. Этот полимер растворяется в диметилформамиде и образует волокна с прочностью 3 *г/денье* и разрывным удлинением — 16%. Волокна размягчаются при 190° и усаживаются при этом на 12%. Частичная замена (70%) метилакриламида на акриламид изменяет свойства волокна, повышая т-ру размягчения до 200°, и улучшает его накрашиваемость. А. П.

79809 П. Способ получения линейных полиамидов. Шлак (Verfahren zur Herstellung von linearen Polyamiden. Schlack Paul) [VEB Film-und Chemiefaserwerk Agfa Wolfen.] Пат. ГДР 4742, 8.10.54

Патентуется способ поликонденсации аминонитрилов или динитрилов с диаминами, заключающийся в следующем: смесь, содержащая избыток аминогрупп по отношению к нитрильным группам, конденсируется под давлением, затем вода и образовавшийся NH_3 удаляются и добавляется дикарбоновая к-та или соль, состоящая из необразующей ангидриды к-ты и летучего третичного основания в кол-ве, соответствующем избытку аминогрупп. Пример: 1 моль ε-аминокапронитрила и 1 моль соли АГ конденсируют в присутствии 30% воды при добавке 1/15 моля ди-γ-аминопропилтетраметиленгликолевого эфира в течение 6 час. под давлением при 230°. Затем NH_3 и воду удаляют через холодильник, (при т-ре 120°), и в нижнюю часть автоклава под давлением вливают 1/15 моля адипинокислого триметиламина в виде 10%-ного водн. р-ра. Нагревание продолжают еще 1 час при 230°, затем спускают давление и коденсацию продолжают еще 4 часа при 250°. Готовый продукт продавливают через фильеру в холодную воду и наматывают в виде ленты. С. С.

79810 П. Метод получения полиуретанов, обладающих сильноосновными свойствами (Verfahren zur Herstellung von stark bisischen Polyurethanen) [VEB Filmfabrik Agfa Wolfen]. Пат. ГДР 5379, 20.10.54

Патентуется метод получения полиуретанов (**I**), обладающих сильноосновными свойствами, из гликолей и диизоцианатов, отличающийся тем, что применяются первичные гликоли, содержащие один или более атомов третичного азота, одна из валентностей которого насыщена алкильной группой. Содержание атомов С в алкильной группе не превышает их содержания в самой короткой углеродной цепи между гидроксильными группами и третичным основным азотом. Напр., применяются следующие дигликоли: N-метилдиэтаноламин, N-метил-N-ди-[ε-оксиамил]-амин, N-этил-N-ди-[ε-оксиамил]-амин, N-метил-N-оксиэтил-5-аминопентанол-(1), NN′-диметил-NN′-ди-[5-оксиамил]-1,2-диаминоэтан, NN′-диметил-ди-[5-оксиамил]-1,6-диаминогексан. Из диизоцианатов применяются тетраметилендиизоцианат, гексаметилендиизоцианат, октаметилендиизоцианат, дипропилсульфид-3,3′-диизоцианат, циклогексан-1,4-диизоцианат, 1,4-диэтилбензол-2,2′-диизоцианат, бензол-1,4-диизоцианат. Процесс поликонденсации проводится в присутствии или в отсутствие р-рителей или разбавителей, напр. хлорбензола, *о*-дихлорбензола, диоксана, анизола, диэтилформамида, N-метил-α-пирролидона. Полимер переосаждают из р-ров в разб. к-тах в разб. р-ры аммиака. Из расплава или из р-ров полимера можно получить волокна и пленки, обладающие значительной прочностью. Однако полимер растворим в разб. к-тах, для снижения растворимости пленки или волокна подвергают дублению или получают труднорастворимые соли **I** (напр., нитраты, оксалаты и т. д.). Особенно ценным качеством **I**, обладающих основными свойствами, является их совместимость с нейтр. и кислыми р-рами белков (желатины, зеина, альбумина, глобулина, глютенина). Из таких смешанных р-ров получают разнообразные пленки и волокна, обладающие ценными свойствами. Эти изделия подвергаются дублению. Напр.: 1 моль N-метилдиэтаноламина и 1 моль гексаметилендиизоцианата нагревают в 3-кратном кол-ве безводн. хлорбензола в течение 2,5 часа в среде N_2 до 130°. После охлаждения с образовавшегося твердого студня сливают р-ритель. Студень дважды обрабатывают Н. р-ром H_3COOH и из кислого р-ра разб. р-ром аммиака высаживают **I** в форме вязкой волокнистой массы. Высушенный **I** размягчается при 70° и плавится при 120°. Из расплава формуются высокоэластичные волокна. **I** растворяется в низших спиртах, напр. метаноле. Из р-ров в метаноле при формовании в воду может быть получено волокно со значительной прочностью. 10%-ный р-р **I** в н. р-ре CH_3COOH смешивается с 10%-ным р-ром желатины при 50° без помутнения. При понижении т-ры до ~20° р-р остается текучим и почти прозрачным. При сушке р-ра, нанесенного на стекло, через 40 мин. получается прозрачная эластичная пленка, после обработки ее 10%-ным р-ром NaCl, содержащим 2% формальдегида, пленка твердеет; пленку можно вытянуть на 200%. Если выдержать такую желатино-полиуретановую пленку 12 час. при 60° и 75% относительной влажности, при конц-ии паров эпихлоргидрина, равной 20%, то пленка становится нерастворимой в кипящей воде, однако при кипячении прочность пленки снижается. З. З.

79811 П. Усовершенствования в области изготовления волокон, нитей и аналогичных искусственных изделий (Perfectionnements à la fabrication de filaments, de fils, et de produits artificiels analogues) [Courtaulds Ltd]. Франц. пат. 1085769, 07 02.55 [Bull. Inst. text. France, 1955, № 55, 154 (франц.)]

Патентуется способ получения модифицированных вискозных волокон, практически не обладающих различием поперечного среза оболочки и сердцевины. Можно выпрядать незрелую вискозу. Способ состоит в выдавливании вискозы в осадительную ванну, содержащую H_2SO_4, $ZnSO_4$ и флуоресцеин в кол-ве от 1/4 до 12 тысячных *г* на 100 *г* вискозы. Флуоресцеин можно добавлять либо к осадительной ванне, либо к вискозе, либо к тому и другому. В процессе прядения расстояние между фильерой и точкой, где нить нейтрализуется, значительно увеличивается. Д. К.

79812 П. Способ производства целлюлозной шерсти (Procédé de préparation de laine cellulosique) [Glanzstoff-Courtaulds G. m. b. H.] Франц. пат. 1047154, 11.12.53 [Bull. Inst. text. France, 1954, № 47, 162 (франц.)]

Патентуется способ резки вискозного жгута во время его обработки. Жгут сначала промывается от к-ты, десульфируется, отбеливается, затем режется, после чего подкисляется и отделывается на транспортерных лентах. Для равномерной отделки волоконец в отбельную ванну добавляются карбонаты или бикарбонаты, выделяющие CO_2, который разъединяет волоконца в штапельках. С. С.

79813 П. Метод получения извитого полиакрилонитрилового шелка или штапеля (Procédé de préparation de fibrés frisées a résistance élévée de polymérisats ou de polymérisats mixtes de l'acrylonitrile ou de ses homolo-

gues) [Phrix Werke A.-G.]. Франц. пат. 1050581, 8.01.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 28, 6656 (нем)]

Волокна после вытяжки нагревают очень короткое время до высокой т-ры (100—250°) в свободном состоянии до полной релаксации при уменьшении длины минимально на 15%. Нагрев можно проводить в атмосфере пара, газа или в жидкости при 80—200°. Волокна с вытяжкой 1 : 15 вытягиваются при коротком нагревании и быстром охлаждении в соотношении 1 : 4, режутся, приобретают извиток в глицериновой ванне при 125°. З. З.

79814 П. Получение извитой текстильной нити (Manufacture of crimped textile yarn) [Heberlein & Co. A.-G.]. Англ. пат. 710802, 16.06.54 [J. Text. Inst., 1955, **46**, № 1, A21 (англ.)]

Способ получения извитой полиамидной нити, включающий высокую крутку нити и обработку ее паром, последующее раскручивание и даже кручение в противоположном направлении, после чего нить вытягивается до увеличения ее длины на 10—70% и обрабатывается паром под давл. 1—3 *ат* в течение 30 мин. Извитая нить имеет относительно низкое удлинение. Способ применим для полиэфирных и полиакрилонитриловых волокон. А. В.

79815 П. Пористые пленки, подобные ткани. Ноттебом (Fibrous, non-woven textile—like sheet material. Nottebohm Carl Ludwig) [Pellon Corp.] Пат. США 2719802, 04.10.55

Пористые, воздухопроницаемые и гибкие пленки получаются из волокнистого слоя, в толще которого равномерно распределены частицы твердого и гибкого цементирующего в-ва. Кол-во в-ва, скрепляющего волокнистую массу, составляет 30—75% от веса всей пленки. А. П.

70816 П. Способ получения на изделиях рисунков путем механической деформации (Procédé de traitement d'articles et matériaux à surface étendue comportant des dessins obtenus par déformation mécanique) [Akt.-Ges. Cilander]. Франц. пат. 1080787, 13.12.54 [Teintex, 1955, **20**, № 7, 582 (франц.)]

Участки термопластич. материала, не деформированные механически, подвергаются воздействию хим. агентов, вызывающих их усадку. При этом механически деформированные участки приобретают волнообразную форму. В качестве агентов, вызывающих усадку, можно применять щел. р-р фенола или крезола, смесь CH_3COOH или H_2SO_4 с H_2O_2, HCl или HNO_3. С. С.

См. также: Сырье для произ-ва искусств. синт. волокна 78359, 79614, 79615, 79617, 79622, 79749. Вспомогательные в-ва 79205. Произ-во волокон 79600. 79749. Контроль произ-ва 78541. Св-ва волокон 78271, 78328, 79569

ЖИРЫ И МАСЛА. ВОСКИ. МЫЛА. МОЮЩИЕ СРЕДСТВА. ФЛОТОРЕАГЕНТЫ

79817. Масло табачного семени. Балу, Муртхи (Tabacco seed oil. Balu V., Murthi M. N. Krishna), Oils and Oilseeds J., 1955, **8**, № 3, 14—15 (англ.)

Обзор данных по получению, обработке, применению масла из семян табака и продуктов переработки этого масла. О. С.

79818. Изменения состава индийского масла семян табака. Чакраборти, Чакрабарти (The variation in composition of inadian tobaoco seed oils. Chakraborty Saroj Ranjan, Chakrabarty Monindra Mohan), Sci. and Culture, 1955, **20**, № 11, 555—556 (англ.)

На примере 15 образцов показано, что масло семян табака различных областей Индии почти не отличается по свойствам и составу. Г. М.

79819. Экстракция соевых бобов. Теория и механизм. Отмер, Агарвал (Extraction of soybeans theory and mechanism. Othmer Donald F., Agarwal Jagdish C.), Chem. Engng Progr., 1955, **51**, № 8, 372—378 (англ.)

78920. Использование центрифуги для извлечения масла из высокомасличных отходов. Елченко (Използуване на центрофуга за обезмасляване на отпадъци с високо маслено съдържание. Елченко С. И.), Лека промышленост, 1956, **5**, № 1, 40 (болг.)

79821. Обработка масел из оливковых выжимок. Сантелли (Traitement des huiles de grignons. Santelli Emilio), Oléagineux, 1956, **11**, № 85—88 (франц.)

Описаны шесть разных технологич. схем обработки экстрагированного (разными р-рителями) оливкового масла (в зависимости от его кислотности) из оливковых выжимок, применяемых для получения ректифицированного масла. А. М.

79822. О непрерывной рафинации рапсового масла. Жарский А. М., Романова Т. Е., Маслоб.-жир. пром-сть, 1955, № 8, 12—13

Проведена непрерывная рафинация рапсового масла (кислотное число 3,5—4,5), заключавшаяся в обработке масла (подача со скоростью 4,5 *т/час*) 11,5%-ным р-ром щелочи (со 100%-ным избытком) в смесителе с мешалкой (80 об/мин.); нейтр-ции (промывке) 1%-ным водн. р-ром NaCl при 95°, сушке и отбелке масла активированной землей (влажность 14,2%, маслоемкость 23%) в кол-ве 2% от веса масла при 98° и перемешивании. Для хорошего обесцвечивания масла влажность его должна быть 0,5—1,5%. Перед рафинацией масло подвергали паровой гидратации и отстаиванию в течение 2 час. Рапсовое масло имело кислотное число после промывки (нейтр-ции) 0,22—0,38, после отбеливания 0,47—0,87. Гидрированное без угля рафинированное рапсовое масло дает саломас белого цвета и хорошего качества. Показаны преимущества непрерывной рафинации перед периодической. О. С.

79823. Переработка соевых семян с получением пищевых жмыха и масла. Ржехин В. П., Погонкина Н. И., Чукаева В. Н., Маслоб.-жир. пром-сть, 1955, № 6, 9—13

Ввод пищевой соевой муки, получаемой из пищевого соевого жмыха или шрота, в рецептуру пшеничного хлеба увеличивает содержание лизина в последнем почти вдвое, содержание витамина B_1 на 10%, витамина PP на 20% и витамина B_1 приблизительно на 7%. Оптимальный технологич. режим, обеспечивающий получение высококачественного жмыха для выработки пищевой соевой муки, установлен на основе изучения условий заводской переработки сои по схеме 2-кратного прессования на прессах ФП и ЕП и по схеме 1-кратного прессования на прессе МПЭ-1. Рекомендуется после очистки сои производить ее увлажнение до 12,5—13% с последующим вылеживанием ⩾4 час., не допускать выработку пищевого жмыха без отделения оболочки и мучки, смягчить температурный режим подготовки мезги к форпрессованию (до 95°) и к окончательному прессованию (до 105°), а во избежание сильного разогрева материала в процессе его прессования производить охлаждение и обмывку маслом зеерных цилиндров шнековых прессов. При более высоких т-рах подготовки мезги к прессованию и при сильном разогреве материала в прессе происходит значительное уменьшение свободных сахаров вследствие образования меланоидиновых соединений, которое сопровождается обычно выделением CO_2, H_2O, NH_3 и различных альдегидов и которое, вероятно, является одной из причин высоких потерь сухого в-ва при переработке сои (при т-ре готовой мезги 100—105° зарегистрированы потери сухого в-ва 0,36%, а при т-ре 116—125° — 2,6%). Предлагается установить 2 сорта пищевого соевого жмыха со следующими показателями: для жмыха I сорта, идущего на выработку соевой муки, пригодной для введения в пшеничную муку I и II сортов,—цвет светло-желтый или кремовый (интенсивность окраски по фотометру до 60 ед.), содержание (на

сухое в-во) сырой клетчатки до 4,5% и сырого протеина ⩾45%; для жмыха II сорта — цвет от желтого до бурого (интенсивность окраски по фотометру ⩽70), содержание сырой клетчатки до 5,5% и сырого протеина⩾43%. Г. Ф.

79824. За дальнейшее сокращение потерь на жироперерабатывающих предприятиях. Товбин И. М., Файнберг Е. Е., Маслоб.-жир. пром-сть, 1955, № 7, 6—7.

Жировые балансы в произ-ве мыл, олеина, стеарина строятся из расчета выхода 95% жирных к-т при расщеплении жиров. Однако этот учитываемый выход занижен. Так, теоретич. выход жирных к-т составляет 95,57—95,69% (для кокосового масла 94,01% вместо принятого переводного коэфф. от масла к жирным к-там в 0,9). Указанными расхождениями создаются неучитываемые потери жиров, иногда равные величине планируемых. При гидрогенизации планируются нормы безвозвратных потерь 2 *кг/т*, но при этом не учитывается, что за счет присоединения водорода происходит привес жира, который в 2—3 раза превышает учитываемые и планируемые нормы потерь. Рекомендуется в порядке исследовательской работы составить полный продуктовый баланс жироперерабатывающих предприятий с учетом современной технологии, в частности повышения т-ры расщепления жиров и снижения т-ры гидрогенизации, поскольку температурный фактор имеет существенное влияние на величину потерь от деструктивного распада жиров. Г. Ф.

79825. Расход основных и вспомогательных материалов при переработке подсолнечных семян. Бабачев (Разход на основни и спомагателни материали при преработката на слънчогледово семе. Бабачев Н.), Лека промишленост, 1954, **3**, № 6, 29—31 (болг.)

Обсуждаются результаты изучения расхода материалов, проведенного на нескольких болгарских предприятиях по фазам произ-ва. А. М.

79826. Пути усовершенствования техники производства жиров. Либерман С., Мясная индустрия СССР, 1956, № 1, 5—8

79827. Технические достижения в промышленности жиров. Пако (Techniques récentes dans les industries des corps gras. Paquot C.), Rev. ferment. et inds aliment., 1953, **8**, № 4, 139—150 (франц.)

79828. Опыт использования парогенераторов ВОТ на Казанском жиркомбинате. Щербаков Н. Г., Гусев В. С., Маслоб.-жир. пром-сть, 1956, № 3, 32—33

79829. Изучение пигментов китового жира. IV. О разделении красящих веществ. Мукаи (鯨油色素に關する研究. IV. 色素の分別について. 向井克憲), 日本水產學會誌, Нихон суйсан гаккайси, Bull. Japan Soc. Scient. Fisheries, 1954, **20**, № 2, 136—139 (япон.; рез. англ.)

Красящие в-ва китовой ворвани адсорбировали на японской кислой глине, промывали петр. эфиром до удаления масла, экстрагировали органич. р-рителями, напр. эфиром, CH_3OH, C_2H_5OH, ацетоном, $CHCl_3$, C_6H_6 и т. д., и затем 3%-ным щел. р-ром для разделения их. При качеств. испытании и при помощи хроматографии на бумаге во всех красящих в-вах было обнаружено железо. Установлено, что оно получается из сырья — китовой ворвани, интенсивность окраски которой увеличивается при увеличении содержания железа. Часть III см. РЖХим, 1956, 30807. Б. Ш.

79830. Копытное масло. Ланге (Oleum pedum tauri-Binder-Klauenöl. Lange Heinz), Seifen-Öle-Fette Wachse, 1955, **81**, № 11, 333—334 (нем.)

Обсуждаются вопросы, связанные с получением копытного масла и применением его для фармацевтич. промышленности. А. Б.

79831. Метод получения костного жира центрифугированием. Шухова Г. В., Михайлу Н. Г., Дрогайцева А. М., Любушкина З. С., Алексанова В. Ф. Сб. студ. работ Моск. технол. ин-та мясной и молоч. пром-сти 1955, № 3, 49—50

Центрифугированием (2 мин., 1000 об/мин) измельченных костей, высушенных (2 час. 15 мин. (А) и 3 час. 15 мин. (Б) при 90° под ИК-лампами, получено масло, выход 9,3% (А) и ∼10% (Б), кислотное число 2,17. Описано устройство сушилки. С. К.

79832. Пересмотр технических условий для жиров и их производных (предложения технической комиссии). (Revisione delle norme grassi a derivati — proposte della Commissione tecnica.—), Olii miner., grassi e saponi, colori e vernici 1953, **30**, № 9, 153—160 (итал.)

79833. Влияние продолжительности вытапливания на выход и показатели технического дельфиньего жира, полученного из подкожного сала черноморского дельфина (*Delphinus delphis* L.), **Ранков, Йовчев** (Über den Einfluß der Dauer des Ausschmelzens auf die Ausbeute und die Kennzahlen des technischen Öls aus dem Unterhautspeck von *Delphinus delphis* L. Rankoff G), Jovtscheff A.), Докл. Болгар. АН, 1954 (1955., **7**, № 3, 49—52 (нем.; рез. русс.)

Описан применяемый в Болгарии способ вытапливания технич. дельфиньего жира: отделение жировой ткани от кожи (последняя подвергается посолу) → измельчение жировой ткани вместе с предплавниковой частью хвоста и нижней челюстной частью кожножирового слоя → вытапливание глухим паром в открытом котле, снабженном паровой рубашкой и мешалкой, при т-ре жира 105—115°→ передача жира и шквары в резервуар с ситом в верхней части → фильтрация жира, прошедшего через сито, на фильтрпрессе → прессование шквары для дополнительного выделения жира и смешение его с основной частью вытопленного жира. При переработке одного лишь подкожного жиросырья, очищенного от частей мускулов и промытого водой, можно получить технич. жир светложелтого цвета без неприятного запаха. Спец. опытами показано, что вытапливание подкожного жира следует вести в течение 1—2 час. при 105—115°, так как при удлинении продолжительности процесса до 6 час. выход жира существенно не возрастает. Г. Ф.

79834. Окисление и дегидратация жира антарктического кита. Плисов А. К., Томсон Е. Г., Тр. Одесск. технол. ин-та пищ. и холодильн. пром-сти, 1955, **6**, 73—77

Изучалось окисление продуванием воздуха и термич. полимеризация жира антарктич. кита, что выполнялось в присутствии местной зеленой глины в качестве катализатора. Глина была активирована нагреванием в течение 2 час. при 300° и в другом варианте нагреванием в присутствии NaCl и H_2SO_4. Окисленный жир подвергался затем дегидратации в присутствии тех же катализаторов. Даны аналитич. характеристики окисленного жира. Сообщено, что жир антарктич. кита может быть превращен в пленкообразующий продукт. А. В.

79835. Порча жиров и антиоксиданты. Рейтель (Fettverderb und Antioxydantien. Raeithel H.), Fette-Seifen-Anstrichmitt., 1955, **57**, № 10, 799—806 (нем.)

Описаны различные виды порчи жиров, некоторые антиокислители (А) (токоферол, галловая к-та, гваяковая смола, нордигидрогуаретовая к-та, бутилоксианизол, *трет*-2,6-бутил-4-метилфенол), синергисты (лимонная аскорбиновая, фосфорная к-ты, кефалин) и рассмотрены их свойства. Синергисты усиливают действие фенольных ингибиторов и инактивируют действие металлов. Кефалин применяют в сладких жиросодержащих продуктах в конц-ии 1%, лимонную к-ту — 0,001—0,005% только вместе с фенольными А. При наличии в жире перекисей рекомендуется обработать его в вакууме при несколько повышенной т-ре с добавкой А и далее хранить со свежим А. Библ. 36 назв. А. В.

79836. Повышение стойкости жиров антиоксидантами. Бауэр (Die Haltbarmachung der Fette durch Anti-

XUM

oxydantien. Bauer Oskar), Dtsch. Lebensmitt.-Rundschau, 1954, **50**, № 6, 146—149; № 7, 175—179; № 8, 192—200; № 9, 218—225; № 10, 259—266 (нем.)

Описаны противоокислители, относящиеся к жирорастворимым природным красителям, токоферол, получаемые из растений не растворимые в жирах в-ва, а также дан подробный обзор применяемых для стабилизации жиров противоокислителей, относящихся к различным классам соединений (спирты, альдегиды и кетоны, карбоновые к-ты и их эфиры, серные и фосфорные соединения, хиноны, нитро-, амино- и другие азотсодержащие соединения, фенолы с одной, двумя и тремя OH-группами, металлорганич. и неорганич. соединения). Описаны синергисты — лимонная, аскорбиновая к-ты, аминокислоты, фосфатиды, неорганич. соединения фосфора. Библ. 335 назв. Начало см. РЖХим, 1956, 49060. А. В.

79837. О стабилизации пищевых жиров аскорбиновой кислотой. Черутти (Sulla stabilizzatione delle sostanze grasse alimentari con acido ascorbico. Cerutti Giuseppe), Olii miner., grassi e saponi, colori e vernici, 1956, **33** № 2, 25—28 (итал.)

На основании обзора литературы, а также собственных работ автора признается полезность добавки аскорбиновой к-ты для стабилизации пищевых жиров. Л. Ф.

79838. Безреактивное расщепление жиров в автоклавах непрерывным способом. Иродов М. В., Пароло Л. В., Судаков В. М., Маслоб.-жир. пром-сть, 1955, № 8, 16—19

Предложена установка непрерывного действия для безреактивного расщепления жиров производительностью 1 *т* жира в час. Глубина расщепления после первого периода 80—82%, после второго периода 94—95% (для саломаса); конц-ия глицериновых вод соответственно 16—17% и 5%. Описана технологич. схема установки и показаны преимущества ее перед периодической. О. С.

79839. Проблемы производства жирных кислот и синтетических жиров. Едлинский (Problemy produkcji kwasów tłuszczowych i tłuszczów syntetycznych. Jedliński Z.), Przem. spozywczy, 1955, **9**, № 6, 233—236 (польск.)

Обзор технич. методов произ-ва синтетич. жирных к-т и синтетич. жиров. Библ. 37 назв. С. В.

79840. Фракционирование смеси моноэфиров жирных кислот экстракцией растворителями. Риус, Креспи (Fraccionamiento de mezclas de monoesteres de acidos grasos por extraccion con disolventes. Rius A., Crespi Alicia), An. Real soc. española fis. y quim., 1953, **B49**, № 1, 63—80 (исп.; рез. англ.)

79841. Светлые жирные кислоты из соапстоков хлопкового и арахисового масел. Ачая, Балига, Салеторе, Захир (Pale fatty acids from cotton-seed and groundnut oil foots. Achaya K. T., Baliga B. P., Saletore S. A., Zaherr S. H.), J. Scient. and Industr. Res., 1955, **(B — C)14**, № 12, B665 — B667 (англ.)

Описан метод выделения светлых жирных к-т (ЖК) из соапстоков хлопкового и арахисового масел, основанный на способности ЖК вступать в р-цию с мочевиной. В-ва, обусловливающие окраску ЖК, в р-цию с мочевиной не вступают. И. В.

79842. Получение высших жирных кислот окислением жидких парафинов. Цысковский В. К., Щеглова Ц. Н., Солтан С. Г., Фрейдин Б. Г., Маслоб.-жир. пром-сть, 1955, № 3, 17—20

Показана возможность применения для получения высших жирных к-т жидких углеводородов, содержащих 12—20 атомов C в молекуле. В качестве сырья использовались жидкие парафины определенной фракции искусств. жидкого топлива, содержащей в среднем 15 атомов C в молекуле и имеющей бромное число 2,6; фракционный состав: 220—250° 40%; 250—303° 55%, 303—311° 3%; содержание парафиновых углеводородов нормального строения 77,55% (определено $SbCl_5$); мол. в. 213,6; эмпирич. ф-ла $C_{15}H_{32}$; т. пл. +0,6°; содержание непредельных 3,51. Окисление производилось непрерывным методом при т-ре в реакторе 125±2° и скорости воздуха в сечении реактора 0,18 *м/сек* при постоянном выводе жирных к-т из зоны р-ции. В качестве катализатора применялся нафтенат марганца. Время пребывания к-т и углеводородов в зоне р-ции 10 мин. Параллельно проведено окисление периодич. способом в течение 8 час. К-ты, полученные в обоих процессах, в виде 20%-ного мыльного р-ра подвергались термич. обработке при давл. 130 *кг/см²* и 320° для разрушения оксикислот и уменьшения кол-ва неомыляемых. В результате дистилляции жирных к-т при 3 *мм* рт. ст. получено (состав фракции, выход фракции при непрерывном окислении, при периодич. окислении): до C_8 33,0, 42,58; C_8—C_9 14,56, 12,88; C_{10}—C_{14} 22,04, 6,8; C_{14}—C_{17}, 6,34, 1,52; $>C_{17}$ 10,1, 3,23; кубовый остаток 9,4, 9,11. Указано, что лучшим способом получения высших жирных к-т из жидких парафинов является непрерывное окисление. В. К.

79843. Автоматизация — средство анализа. Молтер (Automation-instrumental analysis. Malter Lewis), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1955, **32**, № 11, 662—664 (англ.)

Описание применения автоматич. приборов для измерения расхода жидкости, pH и цвета различных объектов. В. Б.

79844. Рефрактометр РМ для жиров. Медниец Б. М. Затворницкий А. С., Маслоб.-жир. пром-сть, 1956, № 1, 23—25

Описано устройство и дана технич. характеристика рефрактометра (выпущенного Киевским з-дом в конце 1954 г.), позволяющего определять рефрактометрич. методом масличность семян, жмыхов и шротов. В качестве р-рителей применяются монобромнафталин и монохлорнафталин, пределы определения показателя преломления 1,6150—1,6600, что соответствует конц-ии жира в р-ре от 0 до 10%. Точность определения ±0,0001. А. Б.

79845. Свойства некоторых характеристических чисел и коэффициентов, применяемых в количественном жировом анализе. Молчанов И. В., Тр. Краснодарск. ин-та пищ. пром-сти, 1955, № 12, 109—114

На основе анализа стехиометрич. соотношений между компонентами р-ции неизбирательнопротекающего гидролиза жира даны ф-лы, связывающие число нейтр-ции жирных к-т с молярными и весовыми долями, а также теоретич числами омыления (ЧО) компонентов смеси (моно-, ди- и триглицеридов). Обнаруженное расхождение между ЧО, рассчитанным и найденным, может указать на суммарное содержание в смеси неполных глицеридов. Эта же величина может быть определена по гидроксильному числу пробы на основе данной автором ф-лы. Показано, что соотношение между разностью ЧО, рассчитанного и найденного гидроксильным числом, зависит только от мол. веса жирных кислот. А. В.

79846. Об определении иодного числа в пищевых жирах Лагони, Замхаммер (Ein Beitrag zur Bestimmung der Jodzahl in Nahrungsfetten. Lagoni Hans, Samhammer E.), Milchwissenschaft, 1956, **11**, № 4, 132—133 (нем.; рез. англ. франц., исп.)

Результаты определения иодного числа зависят в значительной степени от условий р-ции, причем особенное значение имеет колич. соотношение между реагирующими в-вами. Указывается способ, позволяющий по коэфф. преломления жира довольно точно определить предварительно ожидаемую величину иодного числа и рассчитать необходимое кол-во иода, потребное для определения, и этим гарантировать постоянство условий р-ции. В. Г.

79847. Замечания относительно иодометрических способов определения перекисного числа в пищевых жирах. Францке (Bemerkungen über die jodometrischen Verfahren zur Bestimmung der Peroxydzahl in Nahrungsfet-

ten. Franzke Cl.), Z. Lebensmittel-Untersuch. und-Forsch., 1956, **103**, № 2, 108—112 (нем.)

Исследовались 9 видов растительных сильно окислившихся масел по методу Ли, Тойфеля — Роте, Хадорна — Юнгкунца и Сулли. Определенные по этим методам перекисные числа (ПЧ) значительно отличались, уменьшаясь в порядке применения методов Тойфеля — Роте, Ли, Сулли, Хадорна — Юнгкунца. Предложено улучшение метода Тойфеля — Роте: навеска жира растворяется после начавшегося кипения смеси $CHCl_3$ — CH_3COOH. В методе Сулли рекомендуется применение реакционной колбы Эрленмейера на 200 *мл* с обратным холодильником. KJ и жир вводятся, когда пары $CHCl_3$ достигнут нижнего конца холодильника, обдуваемого при анализе воздухом. Установлено, что кол-ва KJ, применяемые при анализе, сильно влияют на величину ПЧ, которые растут с увеличением KJ, достигая предельного значения при 1 *г*, после чего величина их практически не изменяется. Лучшими, по мнению автора, являются методы Тойфеля — Роте и Сулли. Подробно описаны как оригинальные методы, так и изменения, внесенные автором. Г. Ш.

79848. **О значении реакции Тортелли — Яффе для определения наличия гидрогенизированных жиров морских животных в масле. Оливари** (Sulla attendibilità della reazione Tortelli-Jaffe per la ricerca dei grassi idrogenati di animali marini nel burro. Olivari Luigi), Boll. lab. chim. provinc., 1955, **6**, № 4, 116—119 (итал.)

Обзор работ о значении р-ции Тортелли — Яффе для возможности определения наличия гидрогенизированных жиров морских животных (напр., дельфинов) в саломасе. Автор считает ее пригодной главным образом для тех случаев, когда окраска приобретает зеленый тон, вскоре переходящий в темно-зеленый и, наконец, в темно-коричневый. Библ. 14 назв. Л. Ф.

79849. **Спектрофотометрическое изучение оливковых масел в ультрафиолетовом свете. Его применение для оценки качества масла и для исследования смесей с рафинированными маслами. Иззан** (Étude spectrophotométrique dans l'ultra-violet des huiles d'olives. Son application pour l'appréciation de la qualité de l'huile et la recherche des mélanges avec des huiles raffinées. Uzzan A.), Rev. franc. corps gras, 1956, **3**, № 1, 9—17 (франц.)

Исследовали поглощение различных образцов оливкового масла при 232 *мμ* (K_{232}), 270 *мμ* (K_{270}) и их отношение (R) как метод классификации масла по его качеству и обнаружения различных примесей. Исследовались 0,2—2%-ные р-ры масла в циклогексане. Найдено, что качество масла находится в обратном соотношении с величиной кислотности, K_{270}, R и перекисного числа. На основании полученных данных автор делит масла на 3 класса (приведены: кислотность, K_{270}, R и перекисное число): 1 класс—1,0; 0,16—0,17; 13; 120; 2 класс — 1,5; 18—0,20; 15; 150; 3 класс — 2,0; 0,20—0,22; 15,200. Установлено, что по величине K_{270}, R и кислотности можно судить о наличии в масле даже нескольких процентов примеси рафинированного масла различной степени очистки. А. В.

79850. **Определение состава триглицеридов жиров. Рименшнейдер** (Determination of triglyceride composition of fats. Riemenschneider R. W.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1955, **32**, № 11, 678—684 (англ.)

Обзор существующих методов колич. определения полностью насыщ. и смешанных триглицеридов: окислением $KMnO_4$, в ацетоне, кристаллизацией из CH_3COCH_3 (в некоторых случаях с последующим гидрированием и омылением). Дана сравнительная характеристика точности методов, приведены данные о содержании полностью насыщ. и смешанных глицеридов в наиболее важных жирах. Приведены соображения и данные, касающиеся распределения жирных к-т в молекулах глицеридов животных и растительных жиров. Е. С.

79851. **О производстве пищевого саломаса по непрерывной схеме на Харьковском жировом комбинате. Жарский А. М., Новикова Т. М., Тесленко Г. И., Копыленко С. Д.**, Маслоб.-жир. пром-сть, 1954, № 7, 18—20

Описана непрерывная схема произ-ва пищевого саломаса. При работе по этой схеме производительность увеличилась (5 *т/час* пищевого саломаса), снизилась себестоимость. Резко улучшилось качество саломаса: кислотное число (КЧ) снизилось с 0,8—1 *мг* до 0,33—0,4 *мг*, КЧ и твердость саломаса стали стабильными, саломас хорошо дезодорируется, получаемый из него маргарин, как правило, имеет высшую оценку. А. Я.

79852. **Осветление хлопкового масла джабельской и азкомарской глинами. Кац Б. А., Глушенкова А. И., Магдамов А. С., Мишина В. Н.**, Тр. Среднеаз. политехн. ин-та, Ташкент, Госиздат УзССР, 1955, 322—326

См. РЖХим, 1956, 14645.

79853. **Воска и их применение. Шалон** (Les cires et leurs utilisations. Chalon Georges), Papeterie, 1955, **77**, № 11, 759, 761, 763, 765, 767, 769; № 10, 697, 699, 701, 703, 705 (франц.)

79854. **Эмульсии для придания блеска полам. Оль** (Selbstglanz-Emulsionen für Fussböden. Ohl Fritz), Chem. Rundschau, 1955, **8**, № 22, 473—475 (нем.)

Описаны восковые эмульсии и приведены их рецептуры. Т. Р.

79855. **Успехи и проблемы в области химии моющих средств. Штюпель** (Fortschritte und Probleme auf dem Gebiet der Waschmittelchemie. Stüpel H.), Chimia, 1955, **9**, № 8, 175—185 (нем.)

Обзор современного состояния теории колл. электролитов, синтеза моющих средств, методов анализа и оценки их. Проблемы в области моющих средств: изучение механизма действия карбоксиметилцеллюлозы; коррозия; комбинирование синтетич. моющих средств с мылом и др. Библ. 322 назв. Ф. Н.

79856. **О производстве современных моющих средств. Науменко П. В.**, Маслоб.-жир. пром-сть, 1956, № 2, 17—20

Дан краткий обзор произ-ва современных моющих средств и назначение различных добавок к ним. Описаны: схема работы сушилки французской фирмы Кестнер; технология получения моющих средств из олефинов, полученных в результате крекирования парафина; схемы сульфирования серной и хлорсульфоновой кислотами. О. С.

79857. **О явлении поверхностной активности и его применениях. Каянне** (Pinta — aktiivisuusilmiöstä ja sen sovellutuksista. Kajanne Paavo), Tekn. kemian aikakausilehti, 1955, **12**, № 4, 107—110 (фин.; рез. англ.)

79858. **Активномоющие вещества. Часть I. Моющие средства для кожи человека и их значение для медицины. Гофман, Болланд** (Waschaktive Substanzen. 1. Teil: Die Hautreinigungsmittel und ihre Bedeutung für die Medizin. Hofmann H., Bolland E.), Pharmazie, 1955, **10**, № 5, 307—310 (нем.)

С медицинской точки зрения моющие в-ва следует разделить на следующие группы: механически действующие (М), растворяющие (Р) и эмульгирующие (Э). М служат для удаления грубых загрязнений (посредством добавок к моющим средствам песка, пемзы и других тонко измельченных в-в), Р — для растворения масляно-лаковых и прочих загрязнений, Э объединяет собственно моющие средства для кожи, куда входят натронные, калийные и аммиачные мыла. Последняя группа применяется в медицине из-за способности хорошо проникать вглубь кожи человека, увлекая одновременно добавленные к мылам терапевтич. и другие медикаменты. Это свойство часто используется в дерматологии, где больной участок кожи

покрывается вспененным медицинским мылом и в случае надобности продолжительного действия оставляется на коже до высыхания. Этим достигается эффективное действие фармакопейных препаратов (серных, ихтиоловых, дегтярных и др.). С той же целью в дерматологии применяется β-нафтол, резорцин и пирогаллол. В хирургии применяются мыла, содержащие фенол, крезол и формалин. К категории медицинских мыл относятся также появившиеся в последнее время витаминные и радиоактивные мыла. Г. Ш.

79859. Современные синтетические детергенты и эмульгаторы. Часть III и IV. Мак-Катчен (Synthetic detergents and emulsifiers up to date. Part III, IV. McCutcheon John W.), Soap and Chem. Specialties, 1955, **31**, № 9, 52—67 (англ.)

Описываются еще ~300 различных синтетич. моющих, смачивающих, диспергирующих и эмульгирующих средств с указанием их хим. природы, конц-ии активного в-ва, товарного вида, области применения, торговой марки и фирм-производителей. Часть I, II см. РЖХим, 1956, 41615. Г. Ф.

79860. Пенообразующая способность моющих средств и определение ее с помощью нового прибора. Кауфман, Бальтес, Дуддек (Über die Schaumfähigkeit von Waschmitteln und ihre Bestimmung mit einem, neuartigen Gerät. Kaufmann H. P., Baltes J. Duddek E.), Fette, Seifen, Ansttrichmittel, 1954, **56**, № 8, 596—603, (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Обзор предложенных в разное время способов для характеристики пенообразующей способности и устойчивости пены. Кратко описан вибрационный прибор для вспенивания р-ров моющих средств. Приведены эксперим. данные по определению пенообразующей способности р-ров различных моющих средств. Ф. Н.

79861. По вопросу промышленного облагораживания нафтеновых кислот. Анастасиу (Contribuţii asupra înnobilării industriale a acizilor naftenici. Anastasiu St.), Rev. chim., 1955, **6**, № 9, 493—496 (рум.; рез. русс.)

Критическая оценка статьи Дримуша (см. РЖХим, 1956, 37109), особенно в отношении вопроса очистки и обесцвечивания нафтеновых к-т для промышленного получения высококачественных детергентов. А. М.

79862 К. Химия стирки (Laundry chemistry. London, Brit. Launderers' Res. Assoc., 1955, vii, 152 pp., 12 sh. 6d.) (англ.)

79863 П. Способ получения маргарина и подобных эмульсий типа вода в масле. Борк (Stätt att framställa margarin och liknande vatten-i-fett-emulsioner. Borck A. E. G.) [AB Separator]. Швед. пат. 152004, 18.10.55

Жидкую смесь, содержащую жир, воду и эмульгатор, обеспечивающий образование эмульсии типа вода в масле, подают в виде струй под давлением в аппарат типа циклона. В нем происходит образование эмульсии с размером шариков от 2 до 7μ, что зависит от режима работы аппарата, в частности давления в нем. Б. Ф

79864 П. Разделение масла и воска. Бенедикт (Separatien of oil and wax. Benedict Bruce C., Jr) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2696459, 7.12.54

Патентуется процесс (приведена схема) отделения воска от фракции воск — масло, кипящей при 371—454° и содержащей 20—50% воска, состоящий в прибавлении к этой фракции в объемном соотношении 1 : 10 и 1 : 5 фракции нефти, кипящей при 93—204°, охлаждении смеси при медленном перемешивании и отделении выпавших кристаллов воска. О. С.

70865 П. Мастики для натирания полов, ваксы и способы их производства (Produits d'entretien tels qu'encaustiques et cirages et leur procédé de fabrication) [Soc. Gle des Cires Françaises]. Франц. пат. 1065419, 25.05.54 [Chimie et industrie, 1954, **72**, № 6, 1228 (франц.)]

Продукты представляют собой смесь воска и р-ра виниловой или полиамидной смолы. Воск служит носителем смолы, которая сообщает нанесенной пленке мастики или ваксы большую водостойкость, лучшее сопротивление износу и хороший блеск. Я К.

79866 П. Экстракция сапонинов из ***Yucca baccata.*** **Ротман, Уолл** (Extraction of saponins from *Yucca baccata.* Rothman Edward S., Wall Monroe E.) [United States of America as represented by the Secretary of Agriculture]. Пат. США 2715122, 9.08.55

Для выделения стероидного сапонина из водн. р-ра экстракта листьев *Yucca baccata*, содержащего сапонин, извлекают бензолом загрязнения, а сапонин экстрагируют из водн. фазы не смешивающимся с водой спиртом, имеющим 4—6 атомов С, и выделяют сапонин из спирт. фазы. Г. М.

79867 П. Моющее средство (Produit détergent et lixiviel) [Union Chimique Industrielle]. Франц. пат. 1087515, 24.02.55 [Chimie et industrie, 1956, **75**, № 1, 109 (франц.)]

Некоторое кол-во щел. фосфата растворяют в воде и прибавляют анионоактивный, неионогенный детергент или их смесь. Е. К.

79868 П. Моющее средство (Detergent) [Unilever Ltd.] Австрал. пат. 163554, 7.07.55

Патентуется моющее средство, в состав которого входят ионный органич. не содержащий мыла детергент и соединение с общей ф-лой $R — R''_n — OR' — CO — NH_2$ (R''— бензольное ядро, $n = 0$ или 1; R'— алкиленовый радикал, содержащий ⩽6 атомов С; алкильный радикал, содержащий 4—12 атомов С при $n = 1$, а при $n = 0$ имеющий прямую цепь из ⩾4 атомов С или 8—16 атомов С, из них ⩾8 атомов С составляют неразветвленную цепь, присоединенную посредством простой эфирной связи). О. С.

79869 П. Детергент, содержащий сульфированный спирт. Бейнс, Фиц-Джеральд, Нелсон (Sulfated alcohol detergent. Banees Fred W., Fitz Gerald William P., Nelson Joseph F.) [Esso Research and Engineering Co.]. Канад. пат. 515505, 9.08.55

Патентуется процесс получения детергента, включающий взаимодействие одноатомного спирта (1—4 атомов С) с этиленом, в присутствии перекисного активатора (ди-*трет*-бутиловой перекиси и др.) при 70—225° и 17,5—105 *атм*; выделение продукта конденсации (содержащего одноатомные спирты с 10—18 атомами С); сульфирование его олеумом или другими сульфирующими агентами и выделение детергента, содержащего продукты сульфирования. При взаимодействии этанола с этиленом при 125—155° и 68 *атм* в качестве сульфирующего агента применяется хлорсульфоновая кислота. О. С.

79870 П. Немыльные детергенты. Гендерсон, Либби (Non-soapy detergents. Henderson Lloyd F., Libby Louis H.). (Lever Brothers and Unilever Ltd) Канад. пат. 510742, 08.03.55

Патентуется легко сыпучий порошок детергента, содержащий смесь 7,5—50 вес.% алкиларилсульфоната гуанидина общей ф-лы $R—Ar—SO_3H(H_2NC(=NH)NH_2)$ (R — алкил, содержащий 6—8 атомов С, а Ar — бензольное ядро) и 92,5—50 вес.% натрийалкиларилсульфоната или 10—50 вес.% алкиларилсульфонатов. Г. М.

79871 П. Составы моющих средств. Колгейт, Дригер (Detergent compositions. Colgate Robert B., Dreger Emil E.) [Colgate-Palmolive Co.]. Канад. пат. 512897, 17.05.55

Патентуются детергенты, состоящие из 40—65% мыла, 2—15% соли щел. металла сернокислого эфира моноглицерида жирных к-т (напр., к-т кокосового масла), 5—40% водорастворимой соли фосфорной к-ты (напр., 30% тетранатрийпирофосфата) или 30% карбоната, силиката и сульфата щел. металла. Соотношения ингредиентов в указанных пределах выбираются таким образом, чтобы в воде при полоскании не образовывалось прочной пены. О. С.

XUM

79872 П. Полиоксиэтиленовые эфиры и детергенты, содержащие их (Polyoxyethylene ethers and detergent compositions containing same) [Atlas Powder Co.]. Австрал. пат. 164603, 1.09.55

Патентуется полиоксиэтиленовый эфир насыщ. спирта с сильно разветвленной цепью (11—15 атомов С), имеющий углеводородную структуру олефиновых полимеров (C_{10}—C_{14}) пропилена, изобутилена или смеси пропилена и изобутилена и содержащий 10—20 оксиэтиленовых групп на молекулу. О. С.

79873 П. Предотвращение потускнения металлов, вызываемого моющими смесями. Кендалл и др. (Inhibition of the tarnishing of metals by detergent compositions. Kendall J. D., and others) [Ilford, Ltd.] Англ пат. 722331 [Prod. Finish, 1955, **8**, № 3, 114 (англ.)]

Для предотвращения потускнения металлич. поверхностей к моющим смесям, содержащим, напр., анионное поверхностноактивное в-во и щел. фосфат, добавляют в определенном соотношении меркаптотриазол, полученный по англ. пат. 573105. А. Я.

79874 П. Нерасслаивающееся масло. Джейкобсен (Non-break oil. Jakobsen Jakob L.) [General Mills, Inc.]. Канад. пат. 508363, 21.12.54

Растительное масло (РМ), содержащее компоненты (К), выпадающие при нагревании в осадок (по Гарднеру), обрабатывают небольшим кол-вом галоидзамещ. низкомолекулярной алифатич. к-ты в присутствии воды, либо с последующей добавкой воды; при этом образуются две фазы: масляная, в основном свободная от К, и водная, содержащая к-ту и К. Эти фазы затем разделяются. РМ можно предварительно гидратировать и отделять выпавшую в осадок часть К. В качестве алифатич. к-ты берут моно- или полихлоруксусную к-ту; первую вводят в кол-ве 0,1—1% от веса РМ. А. Я.

См. также: Физ. хим. св-ва детергентов 77803, 77804. Методы определения загустителей и связывающих средств 80047. Питательная ценность жиров 23735Бх, 23752Бх, 23775Бх

УГЛЕВОДЫ И ИХ ПЕРЕРАБОТКА

79875. Из опыта эксплуатации ротационных непрерывно действующих диффузионных аппаратов. Габович М. О., Цвецинский С. В., Сахарная пром-сть, 1956, № 3, 24—31

На основе опыта эксплуатации непрерывно действующих диффузионных аппаратов ротационного типа системы Мандрыко на сахарных з-дах «Большевик» и им. Куйбышева даются рекомендации по улучшению работы таких аппаратов. Г. Б.

79876. Об аналитическом построении экстракционных кривых и о поле концентрации сахара в свекловичной стружке. Лысянский В. М., Тр. Киевск. технол. ин-та пищ. пром-сти, 1956, № 15, 265—272

Рассмотрена общая методика применения полученного ранее решения задачи экстракции сахара из свеклы для теоретич. и практич. расчетов, связанных с работой противоточного диффузионного аппарата; экстракционную кривую рекомендуется строить по отдельным участкам диффузионного аппарата при условии, что в пределах участка изменение конц-ии сока считается линейным; показано, что распределение конц-ии сахара в свекловичной стружке геометрически описывается сложной кривой поверхностью, а не линией. Г. Б.

79877. Деминерализация сока на опытной установке. Морини (La demineralizzazione del sugo leggero in impianto pilota. Morini Marcello), Ind. saccarif. ital., 1954, **47**, № 9—10, 353—359 (итал.)

Опыты уваривания сока, деминерализованного при помощи ионообменных смол, показали, что он варится так же, как обычный сок. Выход сахара повышается пропорционально кол-ву удаленных несахаров. Применение деминерализованного сока дает преимущества при эксплуатации аппаратуры сахарных з-дов, уменьшая потребность в ее очистке. Б. А.

79878. Влияние разных факторов при очистке соков на состав сиропов. Сообщение 3. Дёрфельдт (Einfluß verschiedener Faktoren der Saftreinigung auf die Zusammensetzung der Dicksäfte. 3. Mitteil. Dörfeldt W.), Z. Zuckerind., 1954, **4**, № 11, 477—481 (нем.; рез. англ., франц.)

Исследовано влияние кол-в добавляемой извести (1, 2, 3%) и способа дефекации (с холодной или горячей предварительной дефекацией или без таковой). Варианты с предварительной дефекацией и без таковой не дали заметной разницы содержания в сиропе золы, CaO, азота, щелочности и pH. Холодная предварительная дефекация всегда показывала лучшее разрушение инверта, чем горячая. Уменьшение дачи извести с 2 до 1% всегда давало заметное ухудшение качества сока, увеличение же с 2 до 3% мало отражалось на его улучшении (Сообщение 1, 2 РЖХим, 1955, 50789). Л. Ш.

79879. Контроль производства на сахаро-рафинадных заводах. Овчинников М. П., Сахарная пром-сть, 1956, № 2, 35—37

Для определения содержания сахарозы в сахаре-песке рекомендуется косвенный метод, основанный на зависимости поляризации P от цветности y; $P=(998-2\,y)/10$, кол-во несахаров x рассчитывается по ф-ле: $x = 99{,}85-P$; эти ф-лы предусматривают соотношение между компонентами сахара-песка в соответствии с ГОСТ при цветности, равной единице. Для установления правильности анализов сиропов и паток в продуктовом отделении рафинадных з-дов предлагается ф-ла: $D = (100\,B+0{,}8\,bd)/(B+0{,}8b)$, где D — расчетная доброкачественность сиропов, приготовленных только из сахара-песка, B — выход рафинада по весу введенной сахарозы, b — выход рафинадной патоки, d — доброкачественность рафинадной патоки. Г. Б.

79880. Полярографическая оценка рафинада. Введение новой шкалы. Часть II. Бурианек, Чиж, Вальтер (Polarografické hodnocení rafinád. Zavedení nové stupnice. II. Část. Buriánek Josef, Číž Karel, Valter Vladimír), Listy cukrovarn., 1955, **71**, № 6, 149—151 (чеш.; рез. русс., англ.)

Полярографический метод с новой шкалой сопротивления был применен для оценки качества сахара-рафинада с содержанием поверхностноактивных в-в >200 *мг*% мелассы. Для пересчета величин стандартного сопротивления в процентах на 1 *мг* мелассы предлагаются 2 ур-ния: одно для 1 н., второе для 0,25 н. р-ра сахара в 0,002 н. K_2SO_4. Навеска сахара для анализа зависит от качества сахара и, стало быть, от величины сопротивления. 0,25 н. р-ра сахара рекомендуется брать в том случае, когда при анализе 1 н. р-ра стандартное сопротивление превышает 94,5 kΩ соответствующих 200 *мг*% мелассы. Часть I см. РЖХим 1956, 21109. Е. Ш.

79881. Летучие кислоты в мелассе. Андерсен (Volatile acids in molasses. Andersen Erik), Internat. Sugar J., 1956, **58**, № 689, 133—134 (англ.)

Наличие летучих жирных к-т в мелассе ухудшает процесс брожения при использовании ее для произ-ва спирта и дрожжей. Наблюдения, проведенные на сахарных з-дах Дании, показали, что при возврате отбросных вод для гидравлич. транспортировки свеклы и на диффузию содержание масляной к-ты в мелассе увеличивается; кроме того, масляная к-та может образовываться в диффузионной батарее в результате микробиологич. процессов. Г. Б.

79882. О коэффициенте насыщения. Каганов И. Н., Твердохлебов Л. С., Сахарная пром-сть, 1956, № 3, 53—54

По данным анализа кормовой патоки, истощенной при различных конц-иях (83,2—87,0% сухих в-в) в термостате

в течение 9 суток при 40°, вычерчена кривая в координатах: по оси абсцисс отношение несахар Нс — вода Вд Нс/Вд, а по оси ординат значения коэфф. насыщения Кн; кривая оказалась прямой, описываемой ур-нием $y = a + bx$, или для исследуемой патоки Кн = 0,49 + 0,385 Нс/Вд. При Кн = 1 отношение Нс/Вд, обозначаемое через c, будет равно 1,32; при заданном значении c коэфф. насыщения для определенной патоки имеет определенное значение, одинаковое при любой т-ре. Результаты подсчетов, сделанных для различных паток, показали, что малая величина коэфф. b и большая величина коэфф. c соответствуют более слабой патокообразовательной способности несахара той или иной патоки. Г. Б.

79883. **Извлечение сахара из патоки баритовым способом.** **Могильный Е. А.**, Сахарная пром-сть, 1956, № 3, 32—36

Описан по литературным источникам процесс извлечения сахара из кормовой патоки баритовым способом с применением для обжига $BaCO_3$ электропечей и способа Дегида, предусматривающего обжиг $BaCO_3$ в смеси с SiO_2 во вращающихся печах при т-ре 1150°, вместо т-ры 1800°, необходимой для разложения $BaCO_3$ в электропечах. Г. Б.

79884. **Влияние содержания сухих веществ, pH и длины волны на коэффициент абсорбции растворов сахара-сырца.** **Самара, Келлер** (Effects of brix, pH, and wave length on the absorbency index of a raw cane sugar solution. Samara P. L., Keller Arthur G.), Sugar J., 1956, **18**, № 8, 20—22 (англ.)

На величину коэфф. абсорбции (А) р-ров сахара-сырца оказывает влияние ряд факторов. Опыты показали, что при постоянных содержании сухих в-в и pH А уменьшается с увеличением длины волны (в пределах 400—775 *мμ*), при постоянных pH (9) и длине волны А с увеличением содержания сухих в-в (в пределах 10—70%) уменьшается незначительно; при постоянных содержании сухих в-в и длине волны А увеличивается с повышением pH р-ра, причем наиболее резкое увеличение А происходит в пределах 6—9 pH. Опыты проводились с р-рами, приготовленными из сахара-сырца «турбинадо», и с применением универсального спектрофотометра. Г. Б.

79885. **Номограмма для определения содержания кристаллов сахара в утфеле.** **Яромолинский М. Б., Терешин Б. Н.**, Сахарная пром-сть, 1956, № 3, 64

Для вычисления процентного содержания кристаллов (К) в утфельной массе составлена номограмма, заменяющая необходимость пользования формулой: $K = (P_y - P_n)100/100 - P_n$, где P_y и P_n — соответственно содержание сахара в утфеле и межкристальной патоке. Г. Б.

79886. **Электрический процесс при производстве белого сахара.** **Гхош** (Electrical process of white sugar manufacture. Ghosh Dhirendra Nath), Assam Rev. and Tea News, 1956, **44**, № 12, 964—967 (англ.)

Отсутствие достаточного кол-ва серы для получения SO_2, применяемого для очистки тростниковосахарного сока на з-дах Индии, способствовало разработке новых схем очистки сока, без сульфитации. Ин-т технологии сахара в Канпуре предложил схему очистки сока с применением электричества: сырой сок нагревают, нейтрализуют небольшим кол-вом CaO и подвергают воздействию электрич. тока низкого напряжения в электролизаторе, оборудованном железными электродами; полученный после электролиза сок нейтрализуют суперфосфатом, нагревают, фильтруют и выпаривают. Лабор. опыты показали хорошие результаты — выход сахара увеличивается, выход мелассы уменьшается и легко можно получать в качестве побочного продукта воск. Г. Б.

79887. **Успехи исследований в области сахарной технологии в Индии.** **Рао** (Progress of sugar technological research in India. Rao S. N. Gundu), Indian Sugar, 1956, **5**, № 10, 521—528 (англ.)

Обзор исследований, проведенных за 23 года. Рассмотрены процессы и аппараты по переработке тростника, очистке и выпариванию сока, варке и фуговке утфелей, обессахариванию мелассы, использованию отходов произ-ва (багассы, фильтрпрессной грязи, мелассы); приведены работы по анализу продуктов и контролю произ-ва. Библ. 79 назв. Г. Б.

79888. **Количественное определение аминокислот в тростниковосахарном соке.** **Робертс, Мартин** (Quantitative determination of the amino acids of sugar cane juice. Roberts E. J., Martin L. F.), Sugar, 1956, **51**, № 1, 32—33 (англ.)

Приводятся результаты колич. определения 16 аминокислот и амидов, найденных в соке 2 новых сортов сахарного тростника, выращенного в Луизиане (США). Для колич. определения указанных азотсодержащих в-в применялись колонки с ионообменной смолой, в элюате которых кол-во к-т устанавливалось хроматографич. путем. Г. Б.

79889. **Очистка решоферов сырого сока от накипи.** **Добронравов Ф. Н.**, Сахарная пром-сть, 1956, № 1, 37—40

Лабораторные опыты показали, что очистка решоферов диффузионного сока нефильтрованным соком 1-й сатурации приводит к некоторому ухудшению качества сока 2-й сатурации за счет пептизации вредных для произ-ва азотистых, пектиновых и колл. в-в накипи. В целях предотвращения ухудшения качества сока 2-й сатурации рекомендуется применять для очистки решоферов диффузионного сока 3—5%-ный р-р соды. Накипь, с которой велись опыты, имела хим. состав: органич. в-в 82,5%, в том числе азотистых 6,9%, пектиновых 0,7%; минер. в-в 17,5%, в том числе SiO_2 3,2%, Fe_2O_3+ Fe_2O_5 8,3%, CaO 4,2%, MgO 0,3%, CO_2 0,5%, SO_3 1,0%. Г. Б.

79890. **Применение быстроходных центрифуг для фуговки утфелей последней кристаллизации.** **Терешин Б. Н.**, Сахарная пром-сть, 1956, № 2, 23—26

Описана импортная быстроходная центрифуга, барабан которой имеет емк. 250 *л* (370 *кг* утфеля), диам. 1016 *мм*, высоту 610 *мм*; привод от двухскоростного короткозамкнутого электродвигателя с 1430/715 об/мин.; при фуговке утфеля 2-го продукта продолжительность полного цикла работы такой центрифуги была 14 мин., желтый сахар получался с цветностью 50 ед. и доброкачественностью 94—95 ед.; на обычнойц ентрифуге ПМ-1200 при этих же условиях продолжительность цикла достигала 23 мин. Рекомендуется форсировать изготовление и испытание быстроходной центрифуги отечественной конструкции. Г. Б.

79891. **Теплоотдача при конденсации пара в утфельных вакуум-аппаратах.** **Попов В. Д.**, Тр. Киевск. технол. ин-та пищ. пром-сти, 1955, № 15, 202—211

Расчет коэфф. теплоотдачи от конденсирующегося, насыщ. пара к поверхности нагрева (α_1) при варке утфеля 1-го продукта показал, что в аппаратах вертикального типа α_1 возрастает к концу варки, в противовес аппаратам с горизонтальными трубками, где к концу варки α_1 уменьшается; абс. значения α_1 для горизонтальных аппаратов в среднем меньше (нижний предел 2000—4000 *ккал/м² час град*), чем для вертикальных (нижний предел 6500 *ккал/м² час град*). С точки зрения улучшения теплоотдачи при конденсации предпочтение отдается аппаратам с вертикальными элементами поверхности нагрева. Г. Б.

79892. **Различия в химическом составе саго, вырабатываемого заводами из крахмала тапиока, и рекомендуемые технические условия для продукта.** **Субрахманьян, Рамо-Рао, Нараяна-Рао, Сваминатхан** (Variations in the chemical composition of sago prepared commercially out of tapioca starch and proposed specifications for the product. Subrahmanyan V., Rama Rao G., Narayana Rao M., Swaminathan M.), Food Technol. Res. Inst. Mysore, 1955, **5**, № 4, 77—80 (англ.)

В целях установления технич. условий на саго, выра-

XUM

батываемого из крахмала тапиока, были произведены анализы 21 образца этого продукта. Определялись влажность, общая зола, зола, не растворимая в к-те, азотистые в-ва, окрашенные примеси, клетчатка, pH и набухаемость при варке. Предложены для саго следующие технич. условия (в %): влажность⩽12,5, общая зола<0,35, зола, растворимая в к-те, ⩽0,10, азота ⩽0,025, мезги и клетчатки ⩽5,0, pH водн. вытяжки саго в пределах 4,0—7,0, набухание <25% и окрашивающие загрязнения (цвет пудры саго, разб. р-ром NaOH) ⩽1 красной + 3 желтых ед. Ловибонда. Н. Б.

79893. **Изучение возможности извлечения части кормовых веществ из сточных вод картофельно-крахмальных заводов. Гошпес, Дудаш** (Výsledky snah o záchranu alespoň určité části krmně hodnotnych obsahu, ztracenych dosud s odpadní škrobárenskou vodou při zpracováni bramboru na škrob. Hošpes B., Dudaš F.), Sbor. Vysoké školy zeměd. a lesn. fak. Brně, 1955, **A**, № 2, 59—69 (чеш.; рез. русс., нем.)

На двух з-дах проведены опыты по утилизации отходов картофельнокрахмального произ-ва. Установлено, что использование сухих в-в картофеля может быть повышено с 78 до 88—95%. Малые з-ды с.-х. типа, перерабатывающие 60 *m* картофеля в сутки, могут выпускать жидкий корм для немедленной раздачи или силосования в виде смеси прессованной мезги и клеточного сока после треншлейдера в холодном или горячем состоянии, что даст использование сухого в-ва до 95%. Крупные или находящиеся в городах з-ды могут проводить термич. коагуляцию соковой воды и, после спуска частично очищ. воды, осажденный белковый шлам смешивать с прессованной мезгой; в этом случае часть сухих в-в будет потеряна, но общее использование их достигнет 88%. З-ды, перерабатывающие 200 *m* в сутки, могут выпускать указанные корма и в сухом виде. Н. Б.

79894. **Влияние сырья на биологическое качество кукурузного экстракта. Валентин, Ганула, Арпаи** (Vplyv suroviny na biologickú kvalitu kukuričného výluhu. Valentin F., Hanula P., Arpai J.), Chem. zvesti, 1956, **10**, № 1, 52—62 (словац.; рез. русс., нем.)

Исследовалась замочка 9 различных сортов кукурузы в условиях, отвечающих заводскому произ-ву. В полученных экстрактах качественно определялся белковый комплекс и зола, и затем они подверглись микробиологич. оценке для произ-ва антибиотиков. Установлено, что ценность экстракта для выработки антибиотиков определяется не только хим. составом зерна, но и ее сортовым типом, который в основном определяет динамику замочки, качество экстракта. Проведенная работа дает возможность сделать выбор сортов кукурузы, наиболее эффективных как для промышленной переработки, так и для сельского хозяйства. Н. Б.

79895. **Основы качественных норм и технического анализа картофельной муки. Бжиский** (Podstawy norm jakościowych i technicznej analizy mączki ziemniaczanej. Brzyski Władysław), Techn. przem. spożywcz., 1956, **5**, № 5, 176—178 (польск.)

Перечень качеств. показателей картофельной муки, предусматриваемых стандартами ряда стран, а также способов определения упомянутых показателей. Г. О.

79896. **Переработка корней маниока. Фюльграбе** (Maniokawurzelverarbeitung. Füllgrabe A.), Stärke, 1956, **8**, № 2, 27—37 (нем.; рез. англ.)

Приводятся классификация, места произрастания, ботанич. описание корней маниока (М) и излагаются требования к нему как сырью для произ-ва крахмала. Даны средний состав сырых корней М и выход их после обработки в поле (65—52% после очистки и промывки). Показаны хим. составы сухой муки М и полученного из нее крахмала. При влажности продуктов в 12% содержание углеводов в муке достигает 84,13%, а в крахмале 87,42%. При выработке крахмала из муки сильно снижается содержание клетчатки (с 2,1 до 0,14%), протеина (с 0,64 до 0,14%) и золы (с 0,58 до 0,18%). Приведена технологич. схема произ-ва крахмала из М и описаны основные приемы обработки корня в поле и на з-де. Даны фото корней М и установок. Н. Б.

79897. **К вопросу о технологии крахмальных клеев. Мак-Айвер** (Some aspects of the technology of adhesives derived from starch. McIver H.), Adnesives and Resins, 1956, **4**, № 4, 50—53, 55—57, 59 (англ.)

Обзорная статья, посвященная вопросам структуры крахмала и произ-ву клеев из его модификаций (щел. и окисленные крахмалы и декстрины). Дана диаграмма вязкости в зависимости от конц-ии для обычного, боратного и метаборатного декстринов. Н. Б.

79898. **Пектин. Гелар** (Nos matieres premières usuelles: la pectine. Guelard Jean), 9-e art franç., 1956, **3**, № 23, 17, 19—20 (франц.)

Дается хим. характеристика пектина. Рассматривается процесс закономерности студнеобразования. Показывается значение пектина как студнеобразователя при изготовлении варенья, мармелада, пата, повидла, желе и отмечается значение его в качестве эмульгатора и стабилизатора при произ-ве мороженого и кремов. А. Ф.

79899. **О пектине и его свойствах. 2. Гаррик** (Pectin: its distribution and properties. 2. Garrick P.), Chem. Prod., 1954, **17**, № 12, 455—457 (англ.)

Описаны методы и приборы для определения способности к студнеобразованию пектина (П). Даны понятия о низкометилированных П и о П медленной и быстрой садки. Изложена характеристика пектиновых ферментов, их современная классификация и условия их деятельности. Рассмотрены применяемые методы определения содержания П в растительном сырье, указаны недостатки существующих методов. Приведены данные о распространении П в растениях и о содержании его в различных фруктах, ягодах и овощах. В общем виде изложена технология произ-ва П из яблочных выжимок и из отходов цитрусовых. Указаны способы получения П быстрой и медленной садки. Перечислены различные направления применения П нормального и низкометилированного. Библ. 37 назв. Часть 1, см. РЖХим, 1956, 45331. Л. С.

79900. **Об определении ацетильных групп в пектиновых веществах. Кертес, Лавин** (On the determination of acetyl groups in pectic substances. Kertesz Z. J., Lavin M. I.), Food Res., 1954, **19**, № 6, 627—632 (англ.)

Присутствие ацетильных групп (АГ) в свекловичном пектине оказывает отрицательное влияние на его студнеобразующую способность. Почти все методы колич. определения АГ основаны на обработке пектина щелочью с последующей отгонкой уксусной к-ты, образующейся при омылении уксуснокислого эфира. Опыты обработки пектина пектолитич. препаратом «пектиноль 100 D» дали отрицательные результаты. Необходимо при щел. обработке омыления пектина обеспечить удаление АГ без дополнительного образования HCOOH (**I**) и CH_3COOH (**II**). При усиленной обработке пектина щелочью в щел. вытяжке обычно появляется **I**, а затем **II**, которая получается независимо от отщепляющихся АГ. Поэтому отсутствие **I** в вытяжке после омыления пектина является показателем правильной обработки щелочью. Хроматографич. метод для обнаружения **I** оказался достаточно чувствительным. После испытаний были подобраны оптимальные условия щел. обработки пектина, обеспечивающие полное удаление АГ без образования дополнительных кол-в **I** и **II**: обработка 0,2 н. NaOH при 20—25° в течение 3 час. Вместо отгонки получаемой **II** предложен извлекать ее из щел. вытяжки спец. р-рителем, не смешивающимся с водой: хлороформом с 10% *н*-бутанола. В этом р-рителе галактуроновая к-та практически нерастворима. Опытами установлено, что при выбранных условиях работы в этот р-ри-

тель переходят 88,5% всей **II**, характеризующей содержание АГ в пектине и для пересчета истинного содержания **II** в вытяжке принят фактор 1,13. Предложен простой метод определения АГ без дистилляции проверен и дал хорошие результаты. Л. С.

79901 П. Глюкозиды гликолей и их производные. Гриффин (Glycol glucosides and derivatives thereof. Griffin William C.) (Atlas Powder Co.). Канад. пат. 510472, 01.03.55

Сахар, содержащий 5—6 атомов С (напр., глюкозу), нагревают с гликолем, содержащим 2—3 атома С (напр., пропиленгликолем) и двуосновными внутренними эфирами гликолей, содержащих ⩽6 атомов С в эквимолекулярных соотношениях, в присутствии крепкой минер. к-ты (или иода) в качестве катализатора и в условиях, при которых летучие реагирующие в-ва и летучие продукты р-ции остаются в реакционной смеси до наступления равновесия р-ции. После этого продолжают нагревание реагирующей смеси при удалении летучих в-в до тех пор, пока останется ⩽5% непрореагировавшего сахара (в частности, редуцирующего сахара). Полученный продукт обрабатывают оксиалкилирующим средством (алкиленоксидом). Глюкозиды гликолей гигроскопичны, растворимы в воде, имеют вязкую или воскообразную консистенцию. В. Г.

79902 П. Обработка маточных растворов, получаемых при производстве глюкозы (Perfectionnements aux procédés de fabrication de glucose de pureté élevée) [Holding Luxembourgeoise «Inventa».]. Франц. пат. 1046623, 8.12.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 37, 8756 (нем.)]

Получаемые при произ-ве кристаллич. глюкозы маточные р-ры (зеленая патока), богатые минер. солями, подвергаются очистке на катионообменниках («Zeo— Carb», «Dusarit» и др.). Образующиеся к-ты дополнительно осахаривают патоку, причем к последней прибавляются свежие крахмалсодержащие в-ва. Если зольность патоки выше 2%, то соли удаляются анионитом и катионитом (напр., «Asmit», «Duolit» и «De-Acidit»). В этом случае к смеси очищ. патоки и крахмалсодержащего в-ва перед гидролизом необходима добавка кислоты. Н. Б.

79903 П. Пектиновая композиция. Лео, Тейлор (Pectin composition. Leo Herbert T., Taylor Clarence C.). Пат. США 2703759, 8.03.55

Порошкообразная смесь состоит в основном из недеметоксилированного пектина, полученного путем промывания пектиноалюминиевого комплекса подкисленным спиртом при pH от 0,5 до 2,0 с последующим приведением pH до ∼3,3. Пектин смешивают с пищевой солью щел. металла органич. оксикислоты в кол-ве, эквивалентном 2—10% цитрата натрия к весу пектина (100-градусного). Пектин и соль имеют одинаковые размеры частиц в пределах от 30 до 80 меш. 7,1 *г* этой смеси растворяют полностью в 224 *г* обыкновенной водопроводной воды; полученный р-р имеет pH 3,5—4,4 и способность студнеобразования 6,25 градуса. Л. С.

79904 П. Способ кислотного гидролитического расщепления протопектиносодержащих частей растений. Винклер (Verfahren zur sauren hydrolytischen Aufschlußbehandlung protopektinhaltiger Pflanzenteile. Winkler Gerhard) [Pomosin-Werke G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 917709, 9.09.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 10, 2326 (нем.)]

При кислом гидролитич. расщеплении растительного материала, содержащего протопектин, для получения пектина любой степени этерификации устанавливают требуемую кислотность в гидролизуемом материале посредством р-ра сульфаминовой кислоты. В. Н.

79905 П. Получение маннитоля из бурых морских водорослей. Судзуки (Mannitol from brown sea algae. Suzuki Shinichi). Япон. пат. 2975, 29.05.54 [Chem. Abstrs., 1955, **49**, № 8, 5872 (англ.)]

Для получения маннитоля из водорослей Kajime замешивают 100 *кг* водоросли, 1000 *кг* воды и 5 *кг* $Ca(OH)_2$, оставляют стоять на ночь и фильтруют. Фильтрат обесцвечивают с помощью кизельгура и угля (по 5 *кг*), фильтруют, добавляют к фильтрату 40 *кг* стеарата натрия, 5 *кг* $CaCl_2$, перемешивают. Оставляют смесь на ночь, отфильтровывают осадок и обрабатывают его HCl для расщепления его и выделения свободной стеариновой к-ты. Нейтрализуют фильтрат, продувают его CO_2 для осаждения $CaCO_3$, фильтруют, фильтрат концентрируют для получения маннитоля — сырца с выходом 80%. Л. С.

79906 П. Этерифицированные углеводные камеди. Мо (Etherified carbohydrate gums. Moe Owen A.) [General Mills, Inc.]. Канад. пат. 511204, 22.03.55

Патентуется способ произ-ва продукта, представляющего эфир водорастворимого производного камеди, напр. галактоманнана и глюкоманнана. Эфир является продуктом р-ции производного камеди и этерифицирующего в-ва, содержащего несколько этерифицирующих групп (в частности, 2-хлорэтилового эфира). Водорастворимой группой получаемого продукта является группа карбоксиалкилового эфира, содержащая щел. металл. Для освобождения от водорастворимых электролитов полученный эфир растворяют в воде, осаждают эфирное производное, промывают его метанолом и еще раз растворяют в воде и осаждают метанолом. Водн. р-ры полученного продукта, не содержащего водорастворимых электролитов, обладают улучшенной вязкостью: 0,75%-ный водн. р-р его имеет вязкость 50 000 *спуаз*. Г. Н.

См. также: Глюкоза 78209; колич. опред. 22839. Окисление углеводов 78525. ИК-спектры сахаров 78211. Известь, получение и использование отходов 78633, 78854. Подготовка воды на сахар. з-дах 78955. Структура полисахаридов 22772

БРОДИЛЬНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

79907. Брожение. Биш, Шалл (Fermentation. Beesch Samuel C., Shull G. M.), Industr. and Engng Chem., 1955, **47**, № 9, Part 2, 1857—1875 (англ.)

Обзор литературы по вопросам брожения в различных отраслях произ-ва, по разделам: общие вопросы и развитие произ-в, р-рители, органич. к-ты, витамины, декстран, стероиды, антибиотики, антибиотики нефармацевтич. назначения, микроорганизмы пищевых и кормовых продуктов, микробиологич. синтез жиров и стирола, ферменты промышленного значения, технология брожения. Библ. 299 назв. Г. О.

79908. Национальная коллекция культур дрожжей. Керсоп (The National collection of jeast cultures. Kirsop Barbara), J. Inst. Brew., 1954, **60**, № 3, 210—213 (англ.)

Собрание культур непатогенных дрожжей, частично входившее в Национальное собрание культур дрожжей, бактерий и плесеней, передано институту пивоварения. Приводятся перечисление имеющихся культур, методы систематизации, приемы хранения. И. Б.

79909. Акролеин в спиртных напитках. Розенталер, Вегецци (Acrolein in spirituosen. Rosenthaler L., Vegezzi G.), Z. Lebensmittel-Untersuch. und Forsch., 1955, **102**, № 2, 117—123 (нем.)

Акролеин (А) найден в самых разнообразных спиртных напитках, в том или другом кол-ве; в изделиях высокого качества установлены лишь следы А. Исследовалось влияние различных в-в на образование **А** и рассмотрены способы удаления А из спирта. И. Б.

79910. Осахаривание крахмалистого сырья ферментами солода и плесени в спиртовом производстве. Деккенброк (Zur Frage der Verzuckerung stärkehaltiger Brennereirohstoffe durch Getreidemalz- und Pilzenzyme. Deckenbrock Walter), Stärke, 1954, **6**, № 3, 41—44 (нем.)

Проведенные опыты показали, что заторы, осахаренные

XUM

ферментами плесеней, сбраживаются быстрее, чем ферментами солода. И. Б.

79911. Определение начальной плотности сусла из могара на спиртовых заводах. Рамчандер (Determination of the initial gravity of mohwa worts in distilleries. Ramchander G.), Indian Sugar, 1954, **4**, № 4, 197—198 (англ.)

Указывается на неизбежность ошибок при определении плотности бродящей жидкости, когда могар задан в бродильные чаны, и даются указания по проведению перегонки в лабор. масштабе. И. Б.

79912. Потери спирта и пути их снижения при перегонке на аппаратах коньячного производства. Маслов В. А., Бюл. науч.-техн. информ. Укр. н.-и. ин-т виноградарства и виноделия, 1955, № 2, 20—23

При перегонке (П) виноматериалов потери спирта (ПС) происходят за счет: уноса спирта (**I**) с бардой — до 56%; окисления и улетучивания **I** в процессе П — до 45% в летнее время; ПС через воздушник спирт. фонаря— 12—14% и ПС через воздушный краник при спуске нагретого до 60° виноматериала в куб,— 1,4—2% от общих ПС. При фракционированной П сырца ПС за счет окисления и улетучивания в процессе П возрастают до 70%, а за счет барды снижаются до 22% от общих ПС. В летнее время ПС при обычной П (0,4—0,5 *л/мин*) выше на 70%, а при форсированной П (0,7—0,8 *л/мин*) — на 26% предельно допустимых норм. В зимнее время ПС при П виноматериалов ниже на 33%, а при П сырца — на 16,8% допустимых норм, причем снижение ПС при форсированной П больше, чем при обычной, однако с меньшей разницей, чем в летнее время. В отличие от обычной П новообразования альдегидов и ацеталей при форсированной П незначительны или вообще отсутствуют. Для снижения ПС при П рекомендуется: обеспечить герметичность аппаратов, избегать работы в теплое время года, добиваться т-ры **I** в фонаре не выше 16—18°, устанавливать оросительные спиртоловушки для воздушников, вести сгонку конечной части погона с умеренной скоростью (0,3—0,45 *л/мин*) и заканчивать сгонку только при 0° крепости погона. Г. О.

79913. Влияние системы перегонных аппаратов на качество коньячного спирта и исследование процесса перегонки коньячного спирта в коньячных кубах. Нушев (Влияние на системите дестилационни апарати върху качеството на конячния спирт и изследване процеса на изваряването на конячния спирт с конячните казани. Нушев Илия Христов), Лозарство и винарство, 1956, **5**, № 1, 48—57 (болг.)

При сравнении перегонки коньячных виноматериалов на шарантском аппарате (ША) двойной сгонки, на односгоночном коньячном аппарате и на непрерывно действующем (состоящем из виноподогревателя, дистилл. колонки высотой 3 *м*, шириной 60 *см* с 13 тарелками, трех дефлегматоров и холодильника) получены следующие результаты: легучих к-т больше всего в отгоне непрерывно действующего, меньше в отгоне ША. В содержании эфиров и высших спиртов разницы между тремя аппаратами почти не было. Альдегидов больше в ША, меньше всего в непрерывно действующем. Аналогично распределяется и фурфорол. Наилучшее качество дает ША, затем коньячный одной сгонки и хуже всех непрерывно действующий. При исследовании динамики перегонки различных компонентов в односгоночном коньячном аппарате показано, что наибольшее кол-во альдегидов и эфиров переходит в «головку», в дальнейшем их кол-во снижается и остается довольно постоянным и близким к вину. Наибольшее кол-во высших спиртов переходит в «головку» и «середку». Содержание летучих к-т и особенно фурфурола, наоборот, увеличивается при дальнейшей перегонке. И. С.

79914. Грузинский коньяк. Сирбиладзе А. Л. (ქართული კონიაკი. სირბილაძე ა.). Тр. Ин-та виноградарства и виноделия. АН ГрузССР, 1956, **9**, 163—175 (груз.; рез. русс.)

Приведены характеристики грузинских коньяков, способы их приготовления и требования, предъявляемые к исходному сырью и способам переработки последнего. Г. О.

79915. Образование углекислоты при выдержке коньячных спиртов. Джанполадян Л. М., Миджоян Е. Л., Докл. АН АрмССР, 1955, **20**, № 5, 177—180 (рез. арм.)

Исследовалась зависимость образования CO_2 от состава древесины при выдержке коньячных спиртов в дубовых бочках. Установлено, что наибольшее кол-во CO_2 выделил араксинский дуб (*Quercus araxina*), в котором содержание полиуроновых к-т равно 0,33%, т. е. в 9,5 раза меньше, чем в грузинском дубе (*Quercus iberica*). Следовательно, образование CO_2 происходит не за счет декарбоксилирования полиуроновых к-т древесины, а является результатом окисления. Отмечено, что образцы дуба, выделяющие больше CO_2, сообщают коньячному спирту лучший букет и вкус (араксинский дуб). Исследования окислительных р-ций древесины с коньячным спиртом показали, что они обусловлены действием кислорода воздуха на древесину или ее экстракт и протекают настолько глубоко, что одним из продуктов окисления является CO_2. А. Е.

79916. Помутнение синтетического сакэ. Саруно, Мацуура, Сасаки (合成清酒の溷濁について. 猿野琳次郎, 松浦松雄, 佐々木喜代) 日本醸造協會雜誌, Нихон дзёдзо кёкай дзасси, J. Soc. Brew., Japan, 1955, **50**, № 8, 466—464 (япон.; рез. англ.)

Помутнение сакэ вызывается размножением дрожжей, которое стимулируется некоторыми витаминами группы В. Добавление 0,2% этилбромацетона предотвращает дрожжевое помутнение синтетич. сакэ. Г. О.

79917. Механизация производства веществ для улучшения качества синтетического сакэ. I. Изучение синтетического сакэ. Саруно, Ано, Нодзиро (香味液製造法（清酒仕込式）の機械化・合清酒に關する研究. 第1報. 猿野琳次郎, 阿野藤十, 野日芳明), 醱酵工學雜誌, Хакко когаку дзасси, J. Ferment. Technol., 1953, **31**, № 8, 321—325 (япон.; рез. англ.)

Изучалось произ-во сакэ (в-в для улучшения качества синтетич. сакэ) с использованием рисовой койи и бактериальной амилазы. Содержание спирта в сусле получено >16—19 об.%. Значительно повышался коэфф. полезного использования сырья. Определено кол-во глюкозы, мальтозы и несбраживающихся сахаров в сусле. Содержание мальтозы в сусле, осахаренном при высокой т-ре, незначительно, на последней стадии брожения сусла оно снижается до 1%. При использовании бактериальной амилазы для рисового затора наблюдалось увеличение содержания аминокислот в сусле, осахаренном при высокой т-ре. Время для осахаривания 6—7 час. В. Г.

79918. Кетокислоты сакэ. Эноки, Муто (酒母及びもろみの中のケトン酸長について. 榎徹, 武藤告), 日本醸造協會雜誌, Нихон дзёдзо кёкай дзасси, p. Soc. Brew, Japan, 1955, **50**, № 8, 469—466 (япон.; рез. англ.)

Определение кетокислот сусла в процессе брожения производилось методом Clift — Cook. Установлено, что исследуемые кетокислоты состоят в основном из пировиноградной к-ты, содержание которой возрастает в периоде главного брожения и затем постепенно снижается. Наличие этих к-т не является качеств. признаком сакэ. Г. О.

79919. Успехи исследований в пивоваренной промышленности. Смайли (The progress of brewing research. Smiley N. B.), Canad. Bever. Rev., 1954, **24**, № 1, 45—46 (англ.)

Научно-исследовательский ин-т зерна и ин-т агротехнич. ботаники в Кембридже вывели первоклассный сорт пивоваренного ячменя «Проктор»; отмечаются успехи в изучении механизма распада крахмала, образования помутнения пива. Освоены приемы гибридизации дрожжей; изучены ингибиторы прорастания ячменя; освоен метод конц-ии пива применением холода. И. Б.

79920. **Успехи в производстве пива, выпускаемого в стеклянной таре.** **Грей** (Advances in the packaging of beer since relegalization. Gray Philip P.), Brewers Didest, 1953, **28**, № 4, 111—113, 124 (англ.)

Обзорная статья о прогрессе техники произ-ва за 20 лет. И. Б.

79921. **Помутнение бутылочного пива.** **Грин** (Heaz in bottled beer. Green J. W.), Brewers' Guardian, 1955, **84**, № 10, 22—30 (англ.)

Изучение показало, что основной причиной помутнения пива является разрушение белков; мероприятия, обусловливающие стабильность белков и их производных, будут задерживать появление мути; это достигается добавлением протеолетич. ферментов, в частности нового препарата «кристаллазы»; приводятся результаты различных способов и примеров применения кристаллазы, давших положительные результаты. И. Б.

79922. **Современные взгляды на белковые вещества пива.** **Нортгате** (Moderne aspecten van de bierproteinen. Van den Noortgaete C. H.), Fermentatio, 1955, № 3, 143—159 (голл.)

Обзор литературы (до 1953 г.) о белках ячменя и сусла и стойкости белковых коллоидов в пиве. Библ. 49 назв. А. Е.

79923. **Пиво верхового брожения.** **Деврё** (Nos bieres hautes. Devreux André), Petit j. brasseur, 1956, **64**, № 2593, 296—299 (франц.)

В Бельгии за последние годы повышается спрос на пиво верхового брожения. Рекомендуются следующие приемы его произ-ва: варить не светлое, а темное пиво, изготовляя солод на манер мюнхенского (т-ра сушки 100—105°); добавление карамели не рекомендуется; что касается несоложеного зерна. категорич. указаний относительно его пропорции не дается; хмель необходимо брать «мягкий» типа «кент»; даются указания по подготовке воды; варку необходимо проводить в ускоренных темпах и т-рах несколько повышенных, заканчивая ее, приближаясь к 75°; даются подробные указания по фильтрации, учитывая ее влияние на качество пива, в частности на стабильность пенообразования. И. Б.

79924. **О разведении чистых культур.** **Кох** (Natürliche Reinzucht einst und jetzt. Koch R.), Brauerei, 1954, 8, № 6/7, 29—31 (нем.)

Рассмотрены условия получения пива, стойкого при хранении, и значение применения чистых культур дрожжей в пивоварении. Установлено, что некоторые расы дрожжей выделяют антибиотич. в-ва, обладающие бактериостатич. или бактерицидным действием в отношении пивных педиококков. А. Ж.

79925. **Об американском способе производства пива.** **Глёцль** (Was sagen uns amerikanische Bierherstellungsmethoden. Gloetzl J.), Brauwelt, 1955, **B95**, №45/46, 748—750 (нем.)

Кратко изложены основы технологич. процесса, применяемого в пивоварении США. На з-дах часто применяют гипсование воды, поступающей на затирание, все большее распространение приобретают ионообменники. Наряду с несоложеным сырьем (рис, кукурузная крупа) применяют сахар. Каждый з-д выпускает 2—3 сорта пива, применяя однотипный режим затирания. Осахаренный и прокипяченный затор несоложеного сырья смешивают с солодовым при 68—70°. Варочное устройство отличается от европейского, оно состоит из 5 аппаратов: одного заторного чана с поверхностью нагрева, котла для обработки несоложеного сырья, двух фильтр-чанов и одного сусловарочного котла. Тарелки заменены осадочными чанами, главное брожение проводится в закрытых чанах. Начиная с охлаждения сусла, принимаются меры по предохранению сусла и пива от соприкосновения с воздухом. При перекачке зеленого пива в танки применяется спец. насадка для предохранения первых порций пива от аэрации. Пиво, предназначенное для отправки на большое расстояние, фильтруют через диатомит после 2—4 недель выдержки и охлаждения до —2° и карбонизируют. В отфильтрованное пиво добавляют стабилизатор и мета-бисульфит калия для связывания кислорода. После выдержки этого пива в течение 8—14 дней при 0° производится еще раз глубокое охлаждение, карбонизация и двойное фильтрование через фильтрмассу. Разлив пива проводят под давлением углекислоты. Отмечается, что пиво, изготовленное при таком режиме при короткой выдержке его, часто бывает лучше, чем пиво, изготовленное при длительном холодном брожении и выдержке. Н. Л.

79926. **Пиво из древесной коры.** **Хубер** (Bier aus Baumrinde. Huber Heinrich), Brauwelt, 1954, № 37 B, 525 (нем.)

79927. **Изучение солода и пива из кафрского сорго I. Производство кафрского пива в Южной Америке.** **Шварц. II. Микробиологическое изучение кафрского пива.** **Валт** (Kaffircorn malting and brewing studies. I. The kaffir beer brewing industry in South Africa. Schwartz H. M. II. Studies on the microbiology of kaffir beer. Walt J. P. van der), J. Sci. Food. and Agric., 1956, **7**, № 2, 101—105; 105—113 (англ.)

1. Кафрское пиво вырабатывают в Южной и Центральной Африке из разновидности сорго (*Sorghum caffrorum* Beauv) с крепостью 1—8% спирта. Сорго насыпают слоем 8—12 *см*, увлажняют и проращивают 4—5 дней, затем высушивают на солнце. Солод смешивают с водой (50°), производят выдержку в течение 6—48 час. при 45—50° (так называемое «прокисание»), при которой происходит развитие *Lactobacillus Delbrückii* и накопление молочной к-ты. Затем прибавляют воду и кипятят сусло. После охлаждения до 40—60° добавляют солод и производят осахаривание. Брожение на современных з-дах производят одним из штаммов *Sacch. cerev.*, выделенным из кафрского пива. После 4-8 час. брожения пиво готово для потребления.

II. При «прокисании» солода из сорго перед его осахариванием выделены *Lactobacillus Delbrückii*, *Lb. plantarum*, *Lb. brevis*. *Lb. fermenti*, *Pediococcus damnosus*, *Leuconostoc mesenteroides* и *Leuconostoc dextranicum*. Под влиянием этих бактерий pH понижается с 6 до 4 (температурный оптимум 45°). При спиртовом брожении сусла основными дрожжами оказались *Saccharomyces cerevisiae*, *Candida krusei* и *Kloeckera apiculata*. При продолжительном хранении кафрского пива происходит его порча, обусловленная развитием различных штаммов *Acetobacter*. И. С.

79928 **О редуцирующих веществах в пивоварении.** **Шабо** (Rêductones, réducto-réducteúrs et réducteúrs en brasserie. Chabot G. L.), Fermentatio, 1953, № 2, 35—48 (франц.)

Исследованы в-ва, восстанавливающие J: 1) в кислотной (редуктоны). 2) в слабощел. (редукто-редукторы) и в сильнощел. (редукторы) средах в различных образцах солодового экстракта, сусла и пива. А. Е.

79929. **Зависимость качества ячменя от его сорта.** **Гёпп** (Die Sorte als Faktor für die Qualität der Gerste. Göpp Karl), Braufelt, 1954, **B**, № 40, 568—570 (нем.)

Рассмотрены различия физ. свойств и хим. состава ячменя разных сортов. А. Е.

79930. **Исследование разновидностей пивоваренного ячменя.** **Гертнер** (Sörárpafajták vizgál.ta. Gártner Károly), Élelm. ipar, 1954, 8, № 3, 81—83 (венг.)

Экстрактивность солода для венгерских сортов ячменя можно определить по ф-ле: 82,7—0,88 $F + 0,15\ G$, где F — содержание сухих белков в процентах и G — вес 1000 высушенных зерен ячменя в *г*. Отклонения от вычисленных данных не превышают 1%. Авторы предполагают, что низкое качество ячменя, полученного при опытных посевах, является следствием неправильного севооборота. Г. Ю.

ХИМ

79931. Производство солода. — (The malting of barley.—) Brewers' J. (London), 1955, **91**, № 1076, 161—166 (англ.)

В Англии для обогрева солодосушилок стали использовать газ. Переустройство солодосушилок, обогреваемых углем, осуществляется установкой горелок в топках. Приводится отчет о работе на опытной конвекционной солодосушилке. На основе полученных данных спроектирована солодосушилка с газовым обогревом, приводятся основные технологич. параметры. Применение газового обогрева для сушки солода дает экономию 40—45% по сравнению с применением угля. Л. Г.

79932. Современный комбинированный барабан для ращения и сушки солода в солодовне в Норфольке (Англия). — (Modern combined germinating and kilning drum at ryburgh maltings, Norfolk.—), Brewers Guardian, 1955, **84**, № 6, 29—35 (англ.)

Кратко описана оригинальная конструкция солодовенного барабана, в котором солод проращивается в течение 8 дней, а затем один день сушится; батарею из 9 барабанов снабжает теплом одна печь. Указывается на сокращение расходов на топливо и обслуживающий персонал. И. Б.

79933. Об аналитическом определении разрыхления солода. Салач, Главачек (Beitrag zur analytischen Bestimmung der Malzauflösung. Salač V., Hlaváček Ivo), Brauwelt, 1955, № 66, 1069—1075; № 67, 1098—1100 (нем.)

На основе обширного исследовательского материала, приведенного в ряде таблиц, дана критич. оценка способов аналитич. определения растворения солода (определение показателя разницы в выходе экстракта в тонком и грубом помоле, определение числа Кольбаха, вязкости, определение числа Гартонга). На основе проделанной работы предлагается улучшение метода определения вязкости и упрощение метода определения числа Гартонга. Л. Г.

79934. Образование стекловидности солода при сушке. Руппёрт (Über die Darrfestigkeit der diesjährigen Malze. Ruppert Albin), Brauwelt, 1954, № 40 B, 571—573 (нем.)

79935. О применении несоложеного сырья в пивоварении. Гокар (Le pourquoi et le comment de l'emploi des grains crus en brasserie. Gocar M.), Petit J. brasseur, 1954, **62**, № 2508, 556—557 (франц.)

Краткий обзор истории развития пивоварения. Применению несоложеного сырья стали уделять внимание из экономич. соображений. Из числа крахмалсодержащих культур: риса, ржи, картофеля, проса,— предпочтение отдается кукурузе не только по экономич. расчетам, но и потому, что сусло получается хорошего качества. В Америке обезжиренная кукуруза нашла применение в пивоварении около 100 лет назад, оттуда распространилась в Англии и Бельгии. Во Франции упоминание о применении кукурузы относится к 1890 г. Применение кукурузы рассматривается как прогрессивное явление с точки зрения экономики. Приводится содержание жира в различных злаках: ячмень 1,5—2,5%, кукуруза 3,5—4,5%, рис 0,5—1,8%, пшеница 1,5—2,5%, овес 6,0—7,0%. П. В.

79936. Химия горьких веществ хмеля, в частности изогумулона. Кухинке (Beitrag zur Chemie der Hopfenbitterstoffe, insbesondere des Isohumulsus. Kuchinke Eduard), Brauwissenschaft, 1955, № 11, 246—253 (нем..; рез. англ.)

В процессе работ по получению маслянистого изогумулона и испытаний ряда синтетич. соединений для туберкулестатич. исследований была выделена новая разновидность кристаллизующегося изогумулона. Выделение осуществлялось путем смешивания маслянистого изогумулона с 1,2-пропиленгликолем, или выдержкой маслянистых продуктов в холодильнике в течение 3—4 месяцев для перегруппировки гумулона. Кристаллизующийся изогумулон не обладает туберкулостатистич. действием и не имеет горького вкуса. Туберкулостатич. действием (торможение роста при 1:20 000) и горькими свойствами обладают только маслянистые компоненты изогумулона. Из синтетич. продуктов 2,10-диметилундецен-9-дион-4,6 при разведении 1 : 5000 показал очень сильную горечь; напротив, циклич. соединения типа 5-фенилциклопентантрион-1,3,4 имели слабо кислый вкус. Дается подробный обзор литературы по химии горьких в-в хмеля. Библ. 37 назв. Л. Ш.

79937. О физиологически активных веществах хмеля. Кнорр (Über die physiologischen Wirkstoffe des Hopfens. Knorr Fritz), Brauwelt, 1954, № 77 B, 1149—1151 (нем.)

Обзор работ (до 1953 г.) о бактерицидном действии горьких в-в хмеля. Библ. 17 назв. А. Е.

79938. Изучение хмеля. Батсле (Études sur le houblon. Baetsle R.), Fermentatio, 1954, № 4, 173—190; № 5, 244—257 (франц.)

Приведены аналитич. данные (содержание SO_2, pH, гумулона и лупулона), относящиеся к образцам окуренного SO_2 хмеля после 30-дневного хранения при 0°; содержание горьких к-т в хмеле в зависимости от т-ры хранения, изменение в содержании гумулона в пиве в различных условиях хранения, хим. изменения зеленого хмеля при хранении. На основании обширного эксперим. материала даны практич. указания о применении хмеля в пивоварении. См. РЖХим, 1956, 63556. А. Е.

79939. О некотрых факторах, влияющих на охмеление сусла и пива. Гилиссен, Ван-Гелюве, Фрайс (Sur quelques facteurs qui influencent le houblonnage du moût et de la bière. Gilissen M., Van Gheluwe J., Fraeys P.), Fermentatio, 1954, № 1, 31—40 (франц.)

Применение ф-лы Вельмера для расчета степени «горечи» (процент α-смол + процент β-смол/9) дает возможность дозировать хмель различного качества для получения одинаковой горечи в пиве. Повышенная т-ра и влажность при хранении снижают в хмеле кол-во гумулона, в этом случае ежесуточно теряется до 10% α- и -β-смол. Хмель хорошо сохраняется в спрессованном виде при 0° в атмосфере ацетилена, азота, водорода. Лупулон хмеля менее растворим, чем гумулон. При кипячении гумулон переходит в более растворимое соединение — изогумулон. Смолы хмелевого экстракта более растворимы, чем смолы свежего хмеля. Применение экстракта хмеля позволяет экономить хмель, так как значение величины «горечи» экстракта из 100 *кг* хмеля соответствует, по исследованиям Кольбаха, горечи из 120 *кг* этого хмеля. В. П.

79940. Обработка лагерного пива активированным углем для улучшения стойкости его на холоду. Боллос (Carbon treatment of cellar beer for improved chill stability. Ballos C. James), Brewers' Digest, 1955, **30**, № 8, 53—55, 62 (англ.)

Проведенные заводские испытания по обработке различных сортов пива активированным углем показали эффективность ее для увеличения стойкости пива на холоду Лучшие результаты получены при добавлении 2,2—2,7 *кг* активированного угля на 76 *л* пива в конце периода лагерного хранения, до предварительной фильтрации. Обработка не оказывает отрицательного влияния на вкус, цвет, стойкость пены пива; не изменяются и содержание белков, величина экстракта и степень сбраживания. Пиво, обработанное таким методом, оставалось прозрачным 220 дней, тогда как контрольное — 111 дней. Л. Г.

79941. Влияние степени осветления пивного сусла на процесс брожения и качество пива. Великая Е. И., Мальцев П. М., Тр. Киевск. технол. ин-та пищ. пром-сти, 1955, № 15, 89—101

В связи с тем, что применение сепараторов для осветления пивного сусла оказалось весьма эффективным, оказалось необходимым выяснить следует ли полностью удалять тонкую муть и сепарировать охлажд. сусло, или же тонкие мути должны быть сохранены и нужно сепарировать горячее сусло. Проведенные исследования показали: тонкие

высокодисперсные взвеси пивного сусла приводят к незначительному замедлению сбраживания в его конце и заметного влияния на размножение дрожжей не оказывают; оседание дрожжей в таком сусле наступает на 2—3-и сутки; скорость брожения такая же, как и осветленного сусла; наличие тонких взвесей положительно отзывается на вкусовых качествах пива и в 2—3 раза увеличивает его пеностойкость; помутнения такого пива при хранении на холоду не замечалось. Пиво из осветленного сусла или содержащего только грубые взвеси имело «пустой» вкус с пониженной пеноустойчивостью. Рекомендуется охмеленное пивное сусло сепарировать в горячем состоянии. И. Б.

79942. О ведении главного брожения и дображивания пива в одном аппарате. Мальцев П. М., Зазирная М. В., Тр. Киевск. технол. ин-та пищ. пром-сти, 1955, № 15, 76—79

Главное брожение и дображивание пивного сусла представляют аналогичные биохим. процессы и характер главного брожения предопределяет процесс дображивания, которое отличается меньшей интенсивностью брожения. Хотя вследствие наличия этих условий оба процесса могли бы с успехом проводиться в одном аппарате, в заводской практике оба брожения проводятся не только раздельно, но даже в разных помещениях, что влечет ряд различных расходов и потерь. Авторы считают своевременным на основе прежней практики, сделанных новых предложений и бескислородного режима брожения провести необходимые исследования и решить вопрос брожения пивного сусла в одном аппарате. И. Б.

79943. Активация пивных дрожжей путем кислотной обработки. Соченова З. И., Сб. работ студ. науч. о-ва. Ленингр. технол. ин-т пищ. пром-сти, 1956, № 1, 35—37

Опытным сбраживанием охмеленного пивоваренного сусла установлено, что предварительная обработка пивных дрожжей H_2SO_4 в течение 40 мин. способствует повышению их бродильной способности и ускоряет процесс главного брожения не менее чем на одни сутки. Активность дрожжей в первом пассаже сохраняется при повторном их использовании. Г. О.

79944. Спектрофотометрическая оценка способа снижения расхода хмеля. Барта (Egy komlómegtakarítási eljárás spektrofotométeres kiértékelése. Barta György), Élelm. ipar., 1955, **9**, № 10, 317—321 (венг.; рез. русс., англ. нем.)

Рекомендуется применение изооктана вместо хлороформа для извлечения горьких в-в из хмеля, при пользовании спектрофотометрич. методом определения. Этим методом установлено, что предварительная обработка хмеля щелочью сокращает его расход на 20—22%, а при pH 8—8,2 до 26%. Содержание горьких в-в в пастеризованном бутылочном пиве, приготовленном с применением предварительно обработанного щелочью хмеля, снижается в ходе многомесячной выдержки. Г. О.

79945. Действие перекиси водорода и надуксусной кислоты при замачивании ячменя. Грин, Сангер (Effect of hydrogen peroxide and of peracetic acid in malthouse steep liquor. Green J. W., Sanger M. J.), J. Inst. Brew, 1956, **62**, № 2, 170—179 (англ.)

В опытах с ячменем (урожая 1954 г.) показано, что H_2O_2 обладает более сильным стимулирующим действием на прорастание зерна при его замочке, чем надуксусная к-та. Последняя в конц-иях $<0{,}003\%$ и $>0{,}1\%$ действует подавляюще на прорастание зерна. И. С.

79946. Об охлаждении пива после пастеризации. Некола (The economics of pasteurizer end cooling. Nekola William), Brewers Digest, 1955, **30**, № 12, 45—46, 48—49 (англ.)

Качество пива в значительной степени зависит от т-ры, при которой оно выходит из пастеризатора (П). В современной практике США т-ра охлажд. после пастеризации пива $\leqslant 35°$, а лучшей считается 13—15,5°. Требование к снижению т-ры пива привело к значительным изменениям в проектировании и строительстве П. Так, из 103 построенных в последнее время П лишь 10% рассчитаны на разность между выходной т-рой пива и т-рой водопроводной воды в 9—11°, в то время как до 1945 г. практически все П работали при такой разности. Рассматриваются различные способы снижения т-ры пива, выходящего из П, и меры к снижению расхода воды. Приводятся различные варианты циркуляции воды в установке с использованием тепла пастеризации для предварительного подогрева пива, а также низкой т-ры поступающего в П пива для охлаждения пива, выходящего из П. С. С.

79947. Промывание и уничтожение горечи пивных дрожжей. Ней (Washing and debittering brewer's yeast. Nay Eugene V.), Brewers Digest, 1954, **29**, № 5, 51—52, 54, 64 (англ.)

Подробно описан способ промывки дрожжей размешиванием в весьма холодной воде после процеживания через частое сито (100 ниток на 1 *см*); промытые дрожжи должны быть осаждены, а вода декантирована; в случае плохой осаждаемости дрожжи центрифугируются или отфильтровываются. Освобожденные от примесей дрожжи для удаления горечи обрабатываются в щел. р-рах, тщательно промываются и высушиваются на барабанных или распылительных сушилках. И. Б.

79948. Из практики мойки бутылок. Юричек (Betrachtungen und Betriebserfahrungen auf dem Gebiet der Flaschenreinigung. Juricek G.), Mitt. Versuchsstat. Gärungsgew., 1955, **9**, № 7—8, 100—101 (нем.)

Рекомендуется применение «сульфон-концентрата» при мойке оборотной посуды, поступающей на пивоваренные заводы. И. Б.

79949. К исследованию кизельгура. Кнорр (Ein Beitrag zur Untersuchung von Kieselgursorten. Knorr Fritz), Brauwissenschaft, 1955, **8**, № 12, 284 (нем.)

При исследовании различных образцов кизельгура (**I**) применен прибор Цейса для определения мутности р-ров: 1 *г* **I** взбалтывают в 1000 *мл* воды. Из болтушки берут 40 *мл* и производят определение мутности при 20°. Приведены кривые определения мутности взвесей различных сортов **I** в зависимости от времени (до 90 мин.). См. РЖХим, 1956, 45366. А. Е.

79950. Пастеризация—ее назначение и результаты Вильямс (Pasteurization — purpose and effect. Williams O. B.), Brewers p. (Chicago), 1954, **111**, № 5, 33 (англ.)

79951. Достижения в пастеризации пива в токе.— (Recent advances in bulk pasteurization of beer.—), Brewers Digest., 1955, **30**, № 2, 62 (англ.)

При пастеризации в токе пиво, сохраняемое при 0°, перекачивают под давлением до 6 *атм* через теплообменник, где его в течение 40 сек. нагревают до 70—74°, а затем охлаждают до 6°, после чего перекачивают в стерильный танк. Система замкнута, что обеспечивает сохранение углекислоты, растворенной в пиве. Для обеспечения стерильности бочкового разлива пользуются автоматич. устройством, которое стерилизует паром бочку и трубопровод, охлаждает бочку и создает противодавление углекислоты перед поступлением пастеризованного пива. Для достижения стойкости пива необходима полная стерильность бутылки и колпачка, которая достигается спец. обработкой (шприцевание после мойки р-рами, содержащими 0,1—0,4% хлора, обработка сернистым газом и др.). Однако известно, что некоторые скандинавские з-ды пастеризуют светлые сорта пива, пользуясь пластинчатым теплообменником высокого давления, после чего разливают пиво обычным путем. В этом случае стойкость пива может быть практически увеличена до 6—9 недель. Л. Г.

79952. Хранение пива в подвалах торговых предприятий в Шотландии. Миллер (Public house cellar ma-

nagement in Scotland. Miller J. L. H. R.), Brewers, Guardian, 1955, **84**, № 5, 74—80 (англ.)

Хранящееся в подвальных помещениях пиво подается из боченков к буфетам давлением воздуха. Приведены практические правила и указания по хранению пива в боченках и их опорожнению. И. Б.

79953. Об определении протеолитической активности солода по методу Хартонга в заторе при 45°. Кольбах (Zeigt die 45°-Maische nach Hartong die proteolytische Kraft des Malzes an? Kolbach P.), Wiss. Beilage «Brauerei», 1954, **7**, № 9, 90—91 (нем.)

По Хартонгу величина экстракта при 1-часовом затирании солода зависит от деятельности протеолитич. ферментов. На основании расчетов и аналитич. данных доказывается, что выход экстракта при 45° не является мерой протеолитич. активности солода, а характеризует кол-во α-амилазы и степень растворения солода. Л. Ш.

79954. «Число Бишопа» вместо определения экстракта ячменя и солода. Куттер («Bishop-Zahl» statt Gersten- bzw. Malzextrakt. Kutter F.), Schweiz. Brauer.—Rundschau, 1955, **66**, № 8, 159—161 (нем.)

В Швейцарии проводились исследования образцов ячменя, в которых параллельно определялись «число Бишопа» (экстракт-84,5—0,75% белков + 0,1 веса 1000 зерен) и содержание экстракта аналитич. путем. При этом вычислялась разница между обоими показателями. Как показывают данные приведенных таблиц, в разнице между этими величинами не удалось установить определенной закономерности. Это объясняется тем, что «число Бишопа» является ориентировочной величиной, зависящей от содержания белков и толщины зерна. Оно может служить только мерой ожидаемого выхода экстракта, но не определяет величины содержания экстракта. Л. Г.

79955. Спектрофотометрическое определение комплекса гумулона и лупулона в хмеле. Олдертон, Бейли, Льюис, Ститт (Spectrophotometric determination of humulone complex and lupulone in hops. Alderton Gordon, Bailay G. F., Lewis J. C., Stitt Fred), Analyt. Chem., 1954, **26**, № 6, 983—992 (англ.)

Разработан новый спектрофотометрич. метод определения комплекса гумулона (Г) и лупулона (Л) в хмеле, основанный на получении хмелевого экстракта экстракцией петр. эфиром, разбавлении его щел. метанолом и определении абсорбции полученного р-ра в УФ-области спектра при 3 длинах волн: 325 *mμ* максимум спектра для щел. Г; 355 *mμ* для Л и 275 *mμ* для прочих в-в экстракта, оказывающих влияние на величину абсорбции Г и Л при 325 и 355 *mμ*. В мерный цилиндр помещают 5 *г* измельченного хмеля и наливают низкокипящий петр. эфир до 100 *мл*. Смесь при т-ре ~20° перемешивают 30 мин., выдерживают до оседания осадка и осветления жидкости над ним. К аликвотной части осветленной жидкости добавляют абс. CH_3OH в кол-ве, необходимом для спектрофотометрич. определения, и 0,2 н. NaOH (водн. р-р) в кол-ве 1% от объема разведенного р-ра, после чего производят отсчет величины абсорбции при 355, 325 и 275 *mμ*. Производится слепой опыт на р-ритель. Расчет ведут по ф-лам: кол-во Г в разведенном р-ре (в *мг/л*) $C_H = -51{,}56\ A_{355} + 73{,}19\ A_{325} - 19{,}07\ A_{275}$. Кол-во $C_L = 55{,}57\ A_{355} - 47{,}59\ A_{325} + 5{,}10\ A_{275}$, где A — абсорбция при соответствующей длине волны. Л. Ш.

79956. Регулирование температуры во время брожения. Заллер (Die Temperaturregelung während der Gärung. Saller Walter), Kälte, 1955, **8**, № 11, 387—388 (нем.)

Брожение является экзотермич. р-цией; 1 *л* виноградного сусла выделяет 26 *ккал*, что повышает т-ру сока до 30° и более; повышение т-ры ведет к бурному брожению; за два-три дня сусло выделяет бо́льшую часть CO_2. Искусств. понижение т-ры необходимо не только для нормализации брожения, но и для улучшения органолептич. свойств вина. Автоматизированное регулирование т-ры дает лучшие результаты при брожении в герметизированных чанах, при этом используется давление CO_2, действующее на мембрану. Движение мембраны через электрич. регулятор передается магнитному клапану, открывающему вход охлаждающему агенту в змеевик бродильного чана. Автоматика может быть устроена и без применения электричества — с регуляторами давления газа. И. Б.

79957. Новые методы контроля для лабораторий пивоваренных заводов. Пирацкий (Neuere Untersuchungsmethoden für das Betriebslaboratorium. Piratzky W.), Dtsch. Genußmitt.-Z., 1953, **5**, № 12, 318—319 (нем.)

79958. Об определении цвета сусла и пива. Финк, Вёгер (Zur Problematik der Farbbestimmung von Würze und Bier. Fink Hermann, Wöger Kurt) Brauwissenschaft, 1953, № 5, 71—78 (нем.)

Рассмотрено применение метода Ловибонда. А. Е.

79959. Пивные сарцины — бактериальный вредитель пивоварения. Клинкхаммер (Biersarcinen — bakterielle Schädlinge im Bier. Klinkhammer F.), Mikrokosmos, 1955, **44**, № 8, 172—174 (нем.)

Пивные сарцины — тетракокки (встречаются и в виде моно- и диплококков, что затрудняет их обнаружение при микроскопировании) вызывают помутнение пива, придают ему запах и вкус сельдерея. Систематич. положение сарцин еще неизвестно, неясно их происхождение и возникновение инфекции на з-де. Высказывается предположение о нахождении сарцин в пиве в виде авизуальной латентной формы, спонтанно превращающейся в видимые вирулентные тетрады под влиянием внешних условий. В устойчивости пива против сарцин играют роль два фактора: pH пива и наличие расщепленных белков. При солоде со сниженной активностью протеаз расщепление белков остается на стадии альбумоз и пептонов, легко ассимилируемых сарциной. Борьба с сарциной на произ-ве состоит в соблюдении чистоты, проведении биологич. контроля, поддержании необходимого pH, хорошем сбраживании, отсутствии отмирающих и автолизирующихся дрожжей, применении ферментативно сильного солода, хорошем осахаривании при варке сусла. Обнаружение сарцины возможно в течение 4—6 дней при применении закрытых бродильных проб сусла с NH_3, то же без NH_3 по методу Беттгес — Геллера и по методу Гольцхаузера. А. Ж.

79960. Оценка по листовому зародышу при анализе солода. Кернбах (Zur Bewertung der Blattkeimentwicklung in der Malzanalyse. Kärnbach K.), Brauerei, 1954, **8**, № 56/57, 353—355 (нем.; рез. англ., франц. исп.)

Проведены массовые определения равномерности солода по величине листового зародыша с применением для расчета ф-л Куттера и Ламбера. Сравнение полученных результатов привело к выводу о преимуществах ф-лы Ламбера, которая лучше характеризует солод на основе измерения длины листка. Для получения однородных результатов следует пользоваться одной из этих формул. Л. Г.

79961. Опыт классификации горьких веществ сусла и пива. Салач, Ванкура, Котрла-Хапалова (Essais de classification analytique des substances amères du moût et de la bière. Salac V., Vancura M., Kotrla-Hapalova M.), Petit j. brasseur, 1953, **61**, № 2465, 725—727 (франц.)

79962. Улучшение результатов работы на фильтрах с активированным углем. Гаррис (Improving operating results from activated carbon filters. Harris John P.), Brewers Digest, 1954, **29**, № 4, 61—63, 66 (англ.)

Указания по технич. обслуживанию фильтров с активированным углем, применяемых в пивоварении для повышения качества воды, очистки воздуха и углекислоты. С. С.

79963. К истории развития сепараторов. Ольбрих (Zur Entwicklung und Konstruktion der Separatoren. Olbrich Hubert), Branntweinwirtschaft, 1954, 76, № 8, 159—161 (нем.)

Краткий исторический очерк. И. Б.

79964. Осветление сусла на сепараторах. Гайда (Some observations on centrifugal wort clarification. Gaida Kurt), Brewers Diegst, 1955, 30, № 2, 55—58, 60 (англ.)

Рассмотрены техника применения и преимущества осветления сусла при помощи сепараторов. Отмечено, что при этом отпадает потребность в фильтрационных танках и фильтрующих материалах. Обработка проводится в горячем состоянии. Траты пива уменьшаются против других способов осветления на 5—2%. Приведены записи о сепараторах как периодич., так и непрерывного действия. И. Б.

79965. Влияние производственной мощности на установление технических норм выработки в варочном отделении пивоваренного завода. Воинова Н. В., Тр. Киевск. технол. ин-та пищ. пром-сти, 1955, № 15, 278—280

Существующие методы расчета производительности варочного отделения пивоваренного з-да не учитывают требований, предъявляемых к прогрессивным нормам, и не дают импульса к повышению производительности труда. Выводится ф-ла определения производительности варочного отделения, учитывающая полное использование емкостей оборудования. Предлагаются нормы выработки устанавливать по кол-ву сваренного сусла, а не по кол-ву варок, с учетом прогрессивной работы новаторов производства. И. Б.

79966. О скандинавском пивоваренном оборудовании и методах пивоварения. Дейви (Some impressions of Scandinavian brewing plant and methods. Davie A.), J. Inst. Brew., 1955, 61, № 6, 500—512 (англ.)

Описание оборудования пивоваренных з-дов Швеции и методов очистки, замачивания и ращения ячменя, сушки пивоваренного солода и приготовления пива. С. С.

79967. Новый пивоваренный завод на острове Куба. Бош (Unique new Cuban brewery. Bosch Jorge J.), Amer. Brewer, 1955, 88, № 5, 33—36, 64 (англ.)

Новый з-д оригинальной конструкции запроектирован на произ-во 120 000 *гл*, но может быть расширен до выпуска 1 000 000 *гл* пива. Все заводские постройки одноэтажные; высота внутри помещения 9,3 *м*; расстояние между опорными колоннами 20 *м*; высота помещений позволила разместить цилиндрич. горизонтальные танки для выдержки пива в два этажа. И. Б.

79968. Новый пивоваренный завод в Торонто (Канада). Толс (Molson's new Toronto plant. Toles George E.), Amer. Brewer, 1955, 88, № 10, 47—50 (англ.)

Завод с производительностью 360 000 *гл* в год отличается оригинальной постройкой: некоторые стены во всю высоту сплошь стеклянные; все технологич. и транспортирующее оборудование, подлежащее дезинфекции, объединено одним трубопроводом, получающим дезинфекционные средства из одного центрального танка. Все оборудование, обслуживающее подвалы, также сконцентрировано в одном помещении первого этажа. И. Б.

79969. Новый канадский пивоваренный завод. Ньюэлл (Molson's — the breweray that was planned. Newell J. Geoffrey), Food in Canada, 1955, 15, № 10, 15—16, 18, 30 (англ.)

79970. Развитие производства лимонной кислоты. Фенцл (Vývoj výroby kyseliny citronové. Fencl Zdeněk), Kvasný průmysl., 1956, 2, № 3, 59—61 (чеш.; рез. русс., нем., англ., франц.)

Обзор промышленных способов произ-ва лимонной к-ты брожением. Подробно описан способ сбраживания мелассы, применяемый в Чехословакии. Библ. 20 назв. А. П.

79971. Танноидные вещества вин. Физиологические наблюдения. Фланзи (Les matières tannoides dans les vins. Incidences physiologiques. Flanzy Michel), Vignes et vins, 1956, № 46, pratique, 9—10 (франц.)

Рассмотрено по литературным данным физиологич. и технологич. значение танноидных в-в (совокупность красящих в-в и бесцветных таннидов вина), в частности таннина вина. Г. В.

79972. Марочные вина Российской Федерации. Осипов Н. В., Виноделие и виноградарство СССР, 1956, № 3, 13—17

Описывается краткая технология следующих марочных вин РСФСР: Саперави Левокумское, Кубань крепкое, Тамань десертное, Ркацители Геджух, Семильон Геджух, Гимра, Дербент, Портвейн Кизляр, Терское десертное и Кизлярское десертное. И. С.

79973. Пути получения стабильных полусладких столовых вин. Герасимов М. А., Виноделие и виноградарство СССР, 1956, № 3, 4—7

Рассматриваются различные способы получения стабильных столовых полусладких вин, в том числе применение антибиотиков, удаление питательных в-в для дрожжей многократным брожением, фильтрация через обеспложивающие фильтры, ИК- и УФ-лучи, ультразвук, использование горчичного жмыха и т. д. Однако практически для произ-ва полусладких вин могут использоваться только пастеризация и сульфитация. В последнем случае сусло сульфитируют при отстое 100 *мг/л* SO_2, затем для остановки брожения добавляют 120—150 *мг/л* SO_2, вино фильтруют и через некоторое время снова сульфитируют (100 *мг/л*) и фильтруют. И. С.

79974. Изучение алкогольных напитков. II. Сравнительное изучение различных вин и разных способов их выработки. Фланзи, Козре, Иго, Герийо (Contribution a l'étude des boissons alcooliques. II. Étude comparée de différents vins et de diverses techniques oenologiques. Flanzy Michel, Causeret Jean, Hugot Denise, Guerillot Jacqueline), Ann. Inst. nat. rech. agron., 1955, E4, № 4, 359—380 (франц.)

Опытами, проведенными с белыми мышами, установлено влияние на живой организм различных вин и разных способов их обработки. Вина, сброженные или настоенные на мезге и гребнях, действуют на организм мышей менее вредно, чем вина, приготовленные без настоя и сброженные без мезги. Очевидно, в мезге и гребнях имеются в-ва (по-видимому, таннины), влияющие на физиологич. действие вина. Вина из европейских сортов винограда оказывают на организм более благоприятное действие, чем вина из гибридных сортов. Наличие в винах SO_2, особенно в свободном состоянии, оказывает неблагоприятное физиологич. действие на организм (замедление роста молодых мышей и увеличение печени). Вина, обработанные ферроцианидом калия в дозировке 8 *г* на 1 *гл*, также вызывают замедление роста и увеличение печени и особенно надпочечников. При сравнении физиологич. действия на организм вин различного возраста (с выдержкой в полгода и полтора года) установлено, что с выдержкой вина увеличивается его вредное действие. Часть I, см. Ann. Technol Agric., 1952, 1, 227. Г.В.

79975. Об образовании этилацетата винными дрожжами. Пено (Sur la formation d'acétale d'éthyle par les levures de vin. Peynaud E.), Inds. aliment. et agric., 1956, 73, № 4, 253—257 (франц.)

Опытным сбраживанием виноградного сусла различными дрожжами установлено, что все винные дрожжи обладают эфирообразующими свойствами. За исключением *Saccharomycodes ludwigii* все дрожжи образуют заметно больше эфиров в анаэробных условиях брожения, чем в аэробных. Дрожжи *Saccharomyces*, *Torulaspora* и *Torulopsis* образуют значительно меньше эфиров, чем дрожжи *Kloeckera apiculata*, *Saccharomycodes ludwigii*, *Pichia* и *Hansenula*. Содержание эфиров в молодых винах всецело зависит от микрофлоры брожения, а при

старении оно, во всех случаях, возрастает с продолжительностью выдержки и при наличии бактериального воздействия. Порог ощущения по отношению к этилацетату колеблется в пределах 180—200 *мг* в 1 *л*, однако даже в меньших кол-вах он оказывает заметное влияние на органолептич. качества вин, которые понижаются с возрастанием его содержания. Высказывается предположение, что эфирообразование происходит либо ферментативным путем под действием эстеразы, содержащейся в дрожжах, либо биосинтетич. путем в процессе дыхания дрожжей. Г. О.

79976. **Опыты стабилизации виноградного сусла вспениванием. Д е з а л ь б р, Л а у р к а д** (Essais de stabilisation des jus de raisin par la technique du moussage. D e s a l b r e s L., L a h o u r c a d e B.), Chimie et industrie, 1955, **75**, № 6, 1169—1172 (франц.)

Лабораторные опыты по вспениванию свежего виноградного сусла показали, что пена, образующаяся при продувании сусла воздухом, увлекает с собою необходимые для питания дрожжей азотистые в-ва, в результате чего заметно замедляется процесс брожения. Добавление пенообразующих в-в усиливает интенсивность пенообразования воздухом, но подавляет влияние последнего на ход брожения, поскольку эти в-ва, в качестве более капиллярноактивных, приостанавливают увлечение пеной азотистых в-в сусла; добавление терпенового спирта тормозит жизнедеятельность дрожжей и снижает пенообразование; замена воздуха CO_2 заметно снижает последнее и не оказывает влияния на ход брожения, что опровергает мнение об осветляющем действии переливающейся при сбраживании виноградного сусла пены; добавление хлористого додецилбензилдиметиламмония не оказывает отрицательного влияния на дрожжи. Установлено, что пенообразование вина уменьшается со снижением содержания редуцирующих сахаров. Г. О.

79977. **Влияние высокой температуры сусла на характеристику цвета красных вин. Б е р г, М а р ш** (Effect of heat treatment of musts of the color characteristics of red wine. B e r g H. W., M a r s h G. L.), Food Technol., 1956, **10**, № 1, 4—9 (англ.)

Производился фотометрич. анализ сусла после нагревания в пределах 65,6—90,6° и полученного из него вина (в течение 41 месяца). Интенсивность окраски возрастала с увеличением т-ры. Вкус вин, полученных из нагретого сусла, сброженного на мезге, значительно хуже, чем из ненагретого. При этом качество вина ухудшалось с возрастанием т-ры. Почти нет различий в окраске необработанного теплом сусла, сброженного на мезге, и нагретого, но сброженного без мезги. С увеличением выдержки на мезге нагретого сусла интенсивность окраски возрастает до некоторого предела (до 72 час.), потом она может уменьшаться вследствие начавшегося брожения. Окраска вин, полученных из самотека, мало отличается от прессованного сусла, но качество последних заметно хуже. Обработка пектинолом дала противоречивые результаты. При выдержке вина окраска и плотность, определяемая оптич. методом, уменьшаются. И. С.

79978. **Об изменении содержания железа в винах, в связи с наличием или отсутствием частиц почвы, содержащей железо. Ф л а н з и, Д е й б н е р** (Sur la variation des teneurs en fer dans les vins, obtenus en présence ou en absence d'une terre ferrugineuse. F l a n z y M i c h e l, D e i b n e r L é o n c e), Ann. Inst. nat. rech. agron., 1956, **E5**, № 1, 69—73 (франц.)

При произрастании винограда на почвах, богатых железом, частицы этой почвы, попадая с виноградом в сусло, увеличивают содержание Fe в винах. Это обогащение идет в основном за счет 2-валентного Fe. Соли 3-валентного Fe восстанавливаются в процессе переработки в 2-валентное Fe под действием микроорганизмов почвы или спиртовых дрожжей, или обоих видов сразу. Восстановительное действие первых сильнее, чем вторых. Г. В.

79979. **Минеральный состав вина. Часть II. Железо. В и т а л ь я н о** (I costituenti minerali del vino. Nota II. Il ferro. V i t a g l i a n o M i c h e l e), Ann. sperim. agrar., 1956, **10**, № 2, 659—668 (итал.; рез. англ.)

При исследовании источников железа, обнаруженного в сусле и вине Южной Италии, установлено: 1) если сусло, полученное лабор. путем, содержало Fe (в *мг* на 1 *л*) 9, то после обычного прессования 11—12, а после пресса непрерывного действия 20—22; 2) вино всегда содержит Fe больше, чем первоначальное сусло. В 29 образцах вина, сброженных и выдержанных в дубовой таре, содержание Fe (в *мг* на 1 *л*) колебалось от 3 до 18. В 21 образце вина, приготовленного в цементных резервуарах, найдено 22—114 *мг* Fe в 1 *л*, что обусловлено их плохим покрытием. Для марочных вин выдержка в дубовой таре обязательна. И. С.

79980. **Превращение флороглюциновых и пирогалловых ядер при созревании и старении вина. Х а ч и д з е О. Т.** (ფლოროგლუცინის და პიროგალოლისბირთვების გარდაქმნა ღვინის მომწიფება დაძველების პროცესში. ხ ა ჩ ი ძ ე ო.), Тр. Ин-та виноградарства и виноделия. АН ГрузССР, 1956, **9**, 187—191 (груз.; рез. русс.)

Установлено, что в процессе старения вина происходит превращение дубильных в-в в сложные конденсированные соединения с пониженными флороглюциновыми числами и уменьшается общее кол-во таннина. Вина кахетинского типа менее богаты флороглюциновыми и пирогалловыми ядрами, чем вина европейского типа. Г. О.

79981. **Значение древесины дубовой клепки в процессе мадеризации вина. Казумов Н. Б** (Importanța materialului lemnos (al doagelor de stejar) in procesul de maderizare a vinului. K a z ü m o v N. B.), Rev. ind. aliment. prod. vegetale, 1956, № 1, 15—16 (рум.)

Перевод с русс. См. РЖХим, 1956, 67002

79982. **Режимы тепловой обработки вин. Г е р а с и м о в М. А.** (Regimul condiționării tehnice a vinurilor. G h e r a s i m o v M. A.), Rev. ind. aliment. prod. vegetale, 1955, № 5, 20—21 (рум.)

Перевод с русс. См. РЖХим, 1956, 41695.

79983. **Свободные аминокислоты в винах. П р о к о п и о, К а л е** (Les amino-acides libres dans les vins. VII-e Congrès international de la vigne et du vino. P r o c o p i o M., C a l é M. T., M m e), Bull. Office internat. vin, 1955, **28**, № 295, 208 (франц.)

Для идентификации свободных аминокислот в итальянских винах применен метод 2-мерной хроматографии на бумаге. В качестве р-рителя применяли: фенол и воду в соотношении 3 : 4, 1 : 4 (аммиак и цианистый калий на дне кюветы) и коллидин, лютидин и воду в соотношении 1 : 1 : 1. Хроматограммы опрыскивали 0,1%-ным р-ром нингидрина в *н*-бутаноле и высушивали 5 мин. при 85°. Вина, предназначенные для хроматографирования, концентрировали примерно в 20 раз и освобождали от солей с помощью аппарата Консдена, Кордона и Мартина, модифицированного Дентом и Шиллингом (Biochem. J., 1949, **44**, 318). Г. В.

79984. **О методе определения сахара по Шорлю. И в а н о в, М о л д о в а н с к а я** (Върху метода на Шоорл за определяне на захар. И в а н о в И. Д., М о л д о в а н с к а И в.), Лозарство и винарство, 1956, **5**, № 1, 57—58 (болг.)

Предложена модификация метода Шорля (объем реактивов уменьшен в 10 раз) для определения сахаров в вине: 1 *мл* фелингового р-ра, 1 *мл* испытуемого р-ра и 2 *мл* воды нагревают 2 мин. в 50-*мл* колбе. После охлаждения добавляют 1 *мл* 20% р-ра иодида калия, подкисляют 1 *мл* серной к-ты (1 : 5) и выделившийся иод титруют 0,1 н. гипосульфитом из микробюретки на 2—5 *мл*. Предложенный микрометод дал хорошее совпадение с макрометодом Шорля. И. С.

79985. **Прямое фотометрическое определение железа в винах с помощью «Феррона». Р у б е р** (Dosage photomé-

trique direct du fer dans les vins à l'aide du «Ferron». Roubert Jean), Chim. analyt., 1956, **38**, № 4, 134—137 (франц.)

Для определения Fe^{3+} смешивают 1 *см*³ вина; 4 *мл* буферного р-ра с pH 3 (8,85 *мл* 0,2 н. HCl, доведенные до 100 *мл* 0,05 н. фталатом калия); 1 *мл* спирта 95°; 1 *мл* 0,2%-ного водн. р-ра «Феррона» (7-йод-8-гидрохинолин-5-сульфокислота). Смесь нагревают 2 мин. без кипения, охлаждают и фотометрируют. Содержание железа находят по калибровочной кривой. Аналогично описанному производится определение общего Fe, однако перед нагреванием добавляют некоторое кол-во кислого сернокислого калия. Fe^{2+} определяют по разности между общим Fe и Fe^{3+}. Точность метода ± 1 *мг/л*. Высказано предположение, что Fe^{2+} существует в вине только в виде комплекса в составе аниона или катиона и практически не существует в форме катиона. Г. В.

79986. Рефрактометрическое определение спирта и экстракта в винах. Минарик (Refraktometrické stanovenie alkoholu a extraktu vo vínach. Minárik Erich), Kvasný průmysl., 1956, **2**, № 4, 90—91 (словац.)

Приводится способ расчета содержания спирта и экстракта в винах по величинам уд. веса, установленным пикнометром, и показателю преломления, определяемом погружным рефрактометром. Точность 0,1—0,2% по спирту и 0,15—0,30% по экстракту. Даны ф-лы и расчетные таблицы. И. С.

79987. Об определении посторонних антоцианов в красных винах. Бриту-да-Консейсан (Quelques considérations sur la recherche d'anthocyanosides étrangers dans les vins rouges. Brito da Conceiçao A.), Bull. Office internat. vin, 1956, **29**, № 299, VII Congr. internat. vigne et vin, 357—363 (франц.)

Для фальсификации окраски красных вин применяют красящее в-во ягод бузины (*Sambucus nigra* L.) самбуцин, близкое по составу к энину (красящее в-во винограда) и к ампелопсидину (красящее в-во американских сортов и гибридов винограда). Указаны способы разделения разных антоцианов и реактивы для качеств. их определения. Отсутствие в цианидине метильных групп может послужить основанием для установления фальсификации окраски. Г. В.

79988. Современные данные по процессам окисления виннокаменной кислоты и хроматографическому подразделению органических кислот вина. Дейбнер (Données actuelles sur les processus de l'oxydation de l'acide tartrique et sur la séparation chromatographique des acides organiques du vin. Deibner Léonce), Ann. Inst. nat. rech. agron., 1956, **E5**, № 1, 141—157 (франц.)

Обзор работ по вопросам: значение комплексов железа и органич. к-т при окислении виннокаменной к-ты; химизм процессов окисления и качеств. и колич. определение к-т вина методами хроматографии на бумаге. Библ. 57 назв. Г. О.

79989. Применение электронных приборов для учета и регулирования производственных процессов в пивоварении. Пасмор (Electronic instrumentation to achieve efficient measure and control during the brewing process. Passmore L. W.), Brewers Digest, 1955, **30**, № 7, 68—74 (англ.)

Излагаются основы действия электронных приборов и дается описание простейших из них. Указываются возможности их использования и приводятся примеры применения их в практике пивоваренных заводов. И. Б.

799 0. Аппарат для уваривания сусла. Кучеренко Ф. Т., Садоводство, виноградарство и виноделие Молдавии, 1956, № 2, 58—59

Аппарат производительностью 50—55 *дкл* бекмеса в сутки работает на отработанном паре. Он состоит из вертикального трубчатого испарителя, напорного резервуара для сусла, регулятора уровня сусла в испарителе и уловителя брызг кипящего сусла. Дается схема аппарата. И. С.

79991. Оборудование для перегонки вина. Петцольдт (Einrichtungen zur Destillation von Wein. Petzoldt Hans), Branntweinwirtschaft, 1956, **78**, № 8, 157—158, 160—165 (нем.)

Обзор применяемого в ФРГ оборудования для перегонки вина. Даны чертежи перегонных кубов, непрерывно действующих колонн, дефлегматоров и холодильников. И. Б.

79992. Непрерывно действующий аппарат для извлечения спирта из отходов ликеро-водочного производства и виноделия (Основные этапы развития конструкций). Бартенев Е. Н., Тр. Ленингр. технол. ин-та пищ. пром-сти, 1955, **12**, 188—194

Описана конструкция универсального аппарата непрерывного действия, установленного на Ленинградском ликеро-водочном з-де и состоящего из мезговой колонны, диам. 400 *мм* и высоты — 1800 *мм*; спиртовой колонны, диаметром выварной части — 250 *мм*, а укрепляющей части — 200 *мм*; ситчатых тарелок выварной части — 10, а укрепляющей части — 8. По сравнению с показателями работы типового кубового аппарата производительность универсального аппарата мезговой колонны повышается в 2,5—3 раза, несмотря на то, что ее диаметр в 3 раза меньше; расход пара на извлечение спирта из мезги снижается в 4—5 раз; крепость спирта отгона повышается с 12—20 до 70—90%. Универсальный аппарат может быть также использован для получения ароматного спирта из твердых отходов производства. Г. О.

79993. К биологии безалкогольных напитков. Кучер (Zur Biologie der alkoholfreien Getränke. Kutscher U.), Brauerei, 1955, **9**, № 51, 325—326 (нем.)

Наиболее подвержены биологич. загрязнению фруктовые соки, лимонады и другие безалкогольные напитки. Источником инфекции является производственное оборудование, особенно моечные, разливные, дозировочные устройства и сырье: вода, фруктовые соки, сахар. Фруктовые соки часто содержат значительное кол-во микроорганизмов (дрожжи, плесневые грибы и бактерии), распознавание которых в начальной стадии затруднительно. Сахар может служить источником загрязнения главным образом спорообразующими почвенными бактериями, трудно устранимыми обычными средствами очистки, а также пленчатыми дрожжами и представителями рода *Candida*. Замочные ванны, при отсутствии надлежащего ухода, превращаются в источник загрязнения бутылок микроорганизмами, использующими для питания клеящее в-во этикеток (декстрин) и небольшие кол-ва растворенных сахаров. А. Ж.

79994. Факторы, влияющие на сбраживание яблочного сока. Кларк, Уоллес, Дейвид (Factors affecting the fermentation of apple juice. Clark D. S., Wallace R. H., David J. J.), Appl. Microbiol., 1954, **2**, № 6, 344—348 (англ.)

Изучено влияние возраста посевного материала, конц-ии дрожжевого экстракта и присутствия несбраживающих дрожжей на интенсивность брожения сока диких яблок с уд. в. 1,0613. Интенсивность брожения оценивали по кол-ву спирта, определяемому бихроматно-сернокислотным методом. Наиболее медленное образование спирта наблюдалось при заражении 20-часовой культурой *Sacchаromyces cerevisiae* и наиболее интенсивное при заражении 50-часовой культурой. При внесении 30- и 40-часовых культур скорость брожения была промежуточной. 30-часовой посевной материал обеспечивал наибольшую конечную конц-ию спирта. Скорость образования спирта обратно пропорциональна увеличению кол-ва жизнеспособных клеток в посевном материале. Возраст посевного материала *S. oviformis*, а также добавление несбраживающих дрожжей не оказывали заметного влияния на интенсивность брожения. Г. Н.

XUM

79995 К. Приготовление плодовой водки. Кекес (Gyümölcspálinkafözés. Kekesz Lajos. Budapest, Müszaki Kiadó, 1955, 98 l., 7,50 Ft) (венг.)

79996 К. Производство пива. Чукмасова М. А., Лазарев Н. М., М., Пищепромиздат, 1956, 107 стр., 1 р. 60 к.

См. также: Опред. этил. и бутил. спирта 78519. Органич. к-ты сакэ 78520. Летуч. к-ты в мелассе 79881. Влияние вакуума на ректификацию 80332. Сушки солода 23791. Произ-во уксусной к-ты 79724

ПИЩЕВАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

79997. Перспективы развития пищевой промышленности. Бельтран (Futuras orientaciones sobre la industria de la alimentacion. Beltran R.), An. bromatol., 1956, **8**, № 1, 123—143 (исп.; рез. англ.)

Рассмотрено произ-во пищевых продуктов с точки зрения их потребления, технич. и экономич. факторов. Дается анализ состояния питания в Испании в социальном разрезе и сравнение с уровнем питания населения в других странах. Обращено внимание на необходимость увеличения произ-ва продуктов, богатых минер. солями, витаминами (молоко и цитрусовые субпродукты), белковыми в-вами (мясо и рыба), а также на хранение пищевых продуктов на холодильниках. Показана технич. возможность увеличения белковых пищевых ресурсов за счет использования дешевого сырья и отходов произ-ва и экономич. целесообразность развития этих отраслей промышленности. А. Е.

79998. О новых источниках сырья для пищевой промышленности. Балу (Better food for India's millions. Balu V.), Food Manufacture, 1955, **30**, № 10, 403—405 (англ.)

Отмечается пятилетие Центрального н.-и. технологич. пищевого ин-та в Майсуре (Индия) и дается краткий обзор его научной деятельности, в частности по произ-ву новых пищевых продуктов (искусств. рис, молоко из земляных орехов, диетич. белковые продукты). Л. В.

79999. 10-й съезд Японского общества по вопросам пищи и питания(第10回榮養.食糧學會総會）,榮養と食糧, Эйё то сёкурё, 1956, 9, № 1, 12—32 (япон.)

80000. Сохранение пищевых продуктов при помощи ионизирующих излучений. Ханнан (Preservation of foodstuffs with ionizing radiations. Hannan R. S.), Times Sci. Rev., 1955, № 17, 6, 8; Nature, 1954, **173**, № 4408, 752—754 (англ.)

Рассматривается способ инактивации живых клеток, сопровождающийся ничтожным повышением т-ры. Хим. изменения при этом малы, но могут при стерилизующих дозах вызывать изменения органолептич. свойств и структуры продукта, которые можно уменьшить, облучая продукт замороженным или в отсутствие O_2, или с применением защитных в-в, или с последующей варкой. Облучение не исключает порчи продукта, вызываемой другими причинами, поэтому его рационально применять в комбинации с легкой термообработкой или хранением на холоду. Стерилизация требует доз порядка 2 000 000 *фер*, однако для облучения мяса практически достаточно 50 000 *фер*, при этом инактивируются организмы вида *Pseudomonas*, вызывающие порчу мяса в холодильнике, а изменения органолептич. показателей незначительны. Дозы 10 000—50 000 *фер* уничтожают насекомых — вредителей зерна. Для предотвращения прорастания картофеля достаточно 10 000 *фер*. Описаны источники излучений. Г. Н.

80001. Применение энергии ультракоротких волн для приготовления пищи. Копсон (Microwave energy in food procedures. Copson D. A.), IRE Trans. Med. Electronics, 1956, **4**, Febr., 27—35 (англ.)

Описаны лабор. опыты по использованию энергии УКВ для приготовления пищи. Различные пищевые продукты обрабатывались в «электронной печи», получающей энергию от двух магнетронов при частоте 2450 *Мгц* с выходной мощностью каждого 8 *квт*. Опыты проводились для установления режима изготовления пищи в этих печах. Проникновение теплоты в продукты характеризовалось по температурным градиентам поджариваемых кусков мяса различных размеров и формы. Были изготовлены также образцы с применением агар-агара, правильной геометрич. формы в виде шара, диам. 14,5 *см* и цилиндров различных размеров (с диаметром основания до 18 *см*). Испытания показали, что максим. т-ра в этих образцах наблюдается в их центре при прямом проникновении УКВ к центру. Важное значение для завершения процесса изготовления пищи имеет теплопроводность в направлении к центру изготавливаемых продуктов большой массы, после того как прекращено нагревание УКВ. В малых по размеру образцах приращение т-ры при обычном поверхностном нагревании противоположно по направлению и температурные градиенты больше по величине, чем при нагревании УКВ. Сравнительно с обычными методами приготовления пищи применение УКВ предпочтительно, когда требуется лишь подогревание пищи, оно менее удовлетворительно для приготовления малых изделий, требующих подрумяненной поверхности, и вполне пригодно для получения удовлетворительного вида поверхности в больших образцах, требующих 20—40 мин. для их готовности. Время изготовления пищи и производительность нагревания УКВ являются функцией от размера нагрузки печи, в то время как при поверхностном нагревании для небольших нагрузок время изготовления не зависит от величины нагрузки. Приведены диаграммы, иллюстрирующие результаты опытов; дана методика измерения т-р внутри испытываемых образцов. С. С.

80002. Повышение питательной ценности пищевых продуктов обогащением их дефицитными веществами. Щигел (Podnoszenie wartości odżywczej artykułów żywnościowych za pomocą wzbogacania ich w składniki deficytowe. Szczygieł Aleksander), Przem. spożywczy, 1955, **9**, № 12, 493—497 (польск.)

Обзор проблемы обогащения пищевых подуктов витаминами и минер. в-вами. Обсуждается обогащение витаминами молока, маргарина и муки, а также обогащение хлеба и муки минер. в-вами. Библ. 19 назв. Я. Ш.

80003. Замороженные продукты для Аравийской пустыни. Шлапфер (Frozen foods for the Arabian Desert. Schlapfer William), Industr. Refrig, 1956, **130**, № 4, 28—24, 47 (англ.)

Описано устройство ж-д. вагона-рефрижератора, отличающееся холодильной установкой с компрессорами 2-ступенчатого сжатия. При т-ре наружного воздуха 52° в вагоне возможно хранить, напр., замороженную землянику при —18°. Приводится фотография вагона, схема 2-ступенчатого сжатия и термодинамич. расчеты. А. Е.

80004. Определение каротинов и аксерофтола в пищевых продуктах. Блатна, Челиковский, Фрагнер, Грдый, Пекнице (Stanovení karoténů a axeroftolu v potravinovém materiálu (Postupy doporučené pro jednotné analytické metody). Blattná J., Čelikovský J., Fragner J., Hrdý O., Pěknice J. R.), Průmysl potravin, 1955, **6**, № 4, 195—197 (чеш.)

Описаны методы определения аксерофтола (I) и каротина в биологич. материале и витаминизированных пищевых продуктах, рекомендованные в качестве единых аналитич. методов. Навеску продукта с содержанием 200—400 *м* ед. I обрабатывают спирт. р-ром KOH, и на кипящей водяной бане в атмосфере азота проводят омыление, после чего смесь охлаждают, количественно переводят в делительную воронку, разбавляют водой до конц-ии спирта ≤30%. Неомыленную часть подвергают 4-кратной экстракции эфиром. Эфирные экстракты смешивают, промы-

XUM

вают сперва 0,1 н. р-ром KOH, затем дистилл. водой до исчезновения щел. р-ции по фенолфталеину. После удаления слоя воды экстракт сушат добавлением к нему 5—10 безводн. Na_2SO_4, фильтруют, фильтрат переводят в мерную колбу и доводят до метки. Определенное кол-во эфирного экстракта выпаривают на водяной бане в атмосфере азота досуха. Остаток растворяют в высушенном хлороформе, переводят в колбочку на 10 *мл* и доводят до метки. К 1 *мл* р-ра добавляют 4 *мл* р-ра $SbCl_3$ (22 *г* $SbCl_3$ в 100 *мл* хлороформа, фильтруют, добавляют 2 *мл* ацетилхлорида) и полученную синюю окраску измеряют фотоколориметром при длине волны 620 *мμ*. По калибровочной кривой величин экстинкции, полученной при фотоколориметрировании в аналогичных условиях р-ров различной конц-ии I (кристаллич. или стандартного концентрата), вычисляют содержание I в продукте. Эфирный экстракт делят на 2 части, 1-ю часть выпаривают, остаток растворяют в петр. эфире, хроматографируют на колонке активной окиси алюминия. Поглощенный каротин десорбируют петр. эфиром и в полученном р-ре колориметрически определяют каротин. Во 2-й части определяют I, как было указано. Часть I см. РЖХим, 1955, 42007. Е. Ш.

80005. Определение SO_2 в сушеных пищевых продуктах. Шиптон (Estimation of sulphur dioxide on dried foods. Shipton P.), Austral. Food Manufact., 1955, **25**, № 1, 24 (англ.)

Предложена модификация метода определения SO_2 AOAC: 15 *мл* и 3 *мл* 3%-ного р-ра H_2O_2 вносят соответственно в 2 сосуда аппарата, соединяемые с холодильником. В колбу, соединяемую с трубкой, подводящей N_2, отмеривают 400 *мл* воды и 20 *мл* 10 н. HCl. Сюда же помещают навеску предварительно тонко размельченного сухого продукта, содержащую ориентировочно 3—15 *мг* SO_2. Колбу с навеской немедленно соединяют с холодильником и через систему пропускают N_2 со скоростью 6—12 пузырьков в 1 мин., отмечаемых в 1-м сосуде. После 30 мин. отгонки продукта в кислой среде систему разъединяют, содержимое 2-го сосуда переносят в 150 *мл* эрленмееровскую колбу 1-го сосуда и оттитровывают 0,1 н. NaOH с 3 каплями бромофенолового синего. Полученные результаты исправляют на содержание свободной к-ты в 20 *мл* 3%-ного р-ра H_2O_2, определяемой титрованием реактива (1 *мл* 0,1 н. NaOH = 3,2 *мг* SO_2). Приводятся сравнительные данные анализов. В. М.

80006. Методы органолептической пробы. I. Треугольник интенсивности (T-I) и соответствующие системы проб для органолептического анализа. Дейвис, Хансон. II. Влияние предыдущих проб на оценку продукта потребителем. Хансон, Дейвис, Кемпбелл, Андерсон, Лайнувер (Sensory test methods. I. The triangle intensity (T-I) and related test systems for sensory analysis. Davis John Gorton, Hanson Helen L. II. Effect of previous tests on consumer response to foods. Hanson H. L., Davis J. G., Campbell A. A., Anderson J. H., Lineweaver Hans), Food Technol., 1954, **8**, № 7, 335—339; 1955, **9**, № 2, 56—59 (англ.)

I. Предлагается новый способ оценки результатов органолептич. проб трех образцов продуктов при определении интенсивности качеств. различия образцов; разработана терминология указанной оценки с учетом вероятности случайности частично или вполне правильных оценок. 3-кратная проба (треугольник интенсивности), включающая 3 образца, из которых 2 дубликата, широко применяется для установления вероятности существования различия между этими дубликатами и 3-м образцом. Метод может быть использован для определения уровня значимости при повторных оценках 2 или большего кол-ва образцов, отличающихся не больше чем одним различием. Эффективность метода возрастает, если включаются средневзвешенные значения частично правильных оценок.

II. На оценки продуктов при органолептич. испытаниях оказывает влияние качество ранее дегустированных образцов даже в тех случаях, когда между дегустациями был перерыв в два дня. Тенденция оценивать последующие образцы ниже предыдущих сильнее, чем обратная тенденция более высокой их оценки. А. Е.

80007. Эффективность охлаждения для предупреждения роста микрококков. Миллер, Смалл (Efficiency of cooling practices in preventing growth of micrococci. Miller W. A., Smull Mary L.), J. Amer. Diet Assoc., 1955, **31**, № 5, 469—473 (англ.)

Кремы для тортов и картофельный салат (3 и более *кг*) после изготовления охлаждали: в водопроводной воде (17°), в проточной воде (17°), в домашнем холодильнике (5°) и при 28,9°. Из-за медленности охлаждения повышалось кол-во бактерий. В креме для тортов исходное кол-во *Micr pyogenes* var. *aureus* равнялось 25 тыс. в 1 *г*; через 8 час. оно увеличилось, соответственно, до 6, 0,7, 2,5 и 78 млн. и через 24 часа — до 300, 100, 2,6 и 700 млн. Для сокращения срока охлаждения до т-ры $<15°$ такие продукты рекомендуется охлаждать в малых объемах или тонким слоем. Г. Н.

80008. Об оценке гигиенических качеств пищевых продуктов. Значение непатогенных микробов. Хюкштедт (Zur Beurteilung der hygienischen Beschafenheit von Lebensmitteln: Die Bewertung apathogener Keime. Hückstadt J.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1955, **57**, № 4, 241—244 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

При оценке качества пищевых продуктов колич. определение непатогенных микробов применяется только для молока, мороженого и питьевой воды. Микробы, кол-во которых в молоке и мороженом ограничено санитарными нормами, по современным взглядам близки, если не идентичны, облигатной микрофлоре человеческого тела и поэтому менее всего опасны для здоровья. Бактерии группы *Coli-aerogenes* повсеместны и в особенности в летнее время в большом кол-ве в пищевых продуктах. Автор возражает против переоценки их гигиенич. значения и считает, что продукты, в которых обнаружены бактерии этой группы, не должны признаваться вредными для здоровья. М. Г.

80009. Вода. Бюре (L'eau. Buré Jean), Techn. meunière, 1956, № 55, 2—7 (франц.)

Рассмотрены вопросы: 1) содержание воды в зернах: изменения в содержании влаги при созревании и гигроскопичность зерен; 2) природа воды зерен: связанная и свободная вода; 3) содержание влаги в товарном зерне и муке; 4) роль воды, теплота гидратации муки. А. Е.

80010. Влияние на сушку пшеницы влажности продуваемого через нее воздуха. Мак-Юэн, О'Каллахан (The effect of air humidity on through drying of wheatgrain. McEwen Ewen, O'Callaghan J. R.), Trans. Instn. Chem. Engrs, 1955, **33**, № 2, 135—154 (англ.)

С помощью сконструированной сушилки, описание которой приводится, изучено влияние относительной влажности воздуха (в пределах 0—80%) на показатели сушки пшеницы. Излагаются материалы дискуссии, подводящей итоги работам по сушке зерна (См. РЖХим, 1956, 34449, 60208). Подробно рассмотрена теория сушки зерна и обсуждены найденные закономерности. А. Е.

80011. Об улучшении качества муки из пшеницы, поврежденной клопом-черепашкой. Часть II. Зубовский (Essais sur recherches de palliatifs en vue de l'amélioration des farines punaisées. Часть II. Zoubovsky P.), Bull. Ecole franc. meunerie, 1955, № 147, 127—132 (франц.)

Описаны опыты по выяснению возможности улучшения качества муки (59%-ного выхода лабор. помола) из пшеницы, поврежденной клопом-черепашкой, добавлением некоторых препаратов, применяемых в молочной и других отраслях пищевой пром-сти. Было исследовано влияние на физ. свойства теста из этой муки, определяемые на альвеографе — W, P и G (после 20- и 180-минутной

XUM

отлежки теста) — препаратов «Maxipan», «Nerfarine», «Nervitex» повышающих хлебопекарные свойства муки из неповрежденных пшениц. Кроме того, были проведены опыты с УФ-облучением муки. Полученные результаты показали, что «Максипэн» в кол-ве 3% улучшает физ. свойства теста и хлебопекарные качества муки, однако хлеб приобретает посторонний привкус. Остальные препараты и облучение УФ-лучами не дали положительных результатов. Часть I см. РЖХим, 1956, 41742. Б. З.

80012. Определение хлебопекарных свойств муки физическими методами, Часть II. Пагенштедт (Determination of the baking value of wheat by means of physical testing methods. Pagenstedt Bernd), Australas. Baker and Millers' J., 1955, **58**, № 698, 37, 38 (англ.)

Рассмотрено применение фаринографа, экстенсографа, ферментографа и амилографа (все приборы Брабендера) в анализе хлебопекарных свойств пшеничной муки. Часть I см. РЖХим, 1956, 76702 А. Е.

80013. Метод определения муки из проросших зерен. Кайзер (Über eine weitere Methode zur Erkennung auswuchsgeschädigter Mehle. Kaiser Liselotte), Bäcker und Konditor, 1956, **10**, № 6, 24 (нем.)

Описан простой метод, проверенный в течение ряда месяцев с хорошими результатами. 5 *г* муки энергично взбалтывают с 50 *мл* дистилл. воды (ДВ) в колбе Эрленмейера (200 *мл*). Отфильтровывают, фильтрат (Ф) разбавляют ДВ в 4 комбинациях: 1) 1,5 *мл* Ф + 0,3 *мл* ДВ; 2) 1,0 *мл* Ф + 1,0 *мл* ДВ; 3) 0,5 *мл* Ф + 1,5 *мл* ДВ; 4) 0,25 *мл* Ф + + 0,75 *мл* ДВ. Ко всем пробам добавляют 5 *мл* крахмального р-ра (~3 *г* крахмала смешивают с небольшим кол-вом ДВ, разбавляют 500 *мл* горячей воды и нагревают 5 мин., охлаждают до 20° и разбавляют ДВ до 1 *л*), взбалтывают и нагревают 30 мин. при 55°. Снимают с водяной бани и охлаждают до ~20°. Добавляют 1 каплю 0,05 н. J (6,35 *г* кристаллич. йода растворяют в 100 *мл* 20%-ного р-ра KJ и доводят ДВ до 1 *л*) и наблюдают за окрашиванием. При отсутствии проросших зерен все пробы принимают синий до фиолетово-красного цвет; при небольшой примеси проросших зерен р-р окрашивается в светло-розовый цвет. В этом случае наблюдается значительное влияние их на качество теста и готового хлеба. Наличие одной или нескольких проб, не изменивших первоначального цвета, свидетельствует о значительном содержании проросших зерен тем большем, чем больше проб не окрасилось. А. Е.

80014. Определение интенсивности цвета пшеничной муки. Крус (Over kleurmetingen bij tarwebloem. Croes A. W.), Chem. weekbl., 1956, **52**, № 24, 431—432 (голл.; рез. англ.)

Измерение цвета четырех сортов пшеничной муки цветометром Кент-Джонса и Мартина показало, что фотометрич. яркость является только одним из показателей белизны. Большое значение имеет также определение степени желтизны муки. А. Е.

80015. Бестарная транспортировка сахара и муки. Фокс, Олдем (Bulk handling of sugar and flour. Fox Michael S., Oldham S. C.), Milling, 1955, **125**, № 11, 316—318, 320 (англ.)

Краткое содержание доклада об организации бестарного хранения муки. Описано оборудование, состоящее из бункеров с транспортерами и элеваторами для перемешивания муки. Перечислены преимущества и недостатки бестарной транспортировки и хранения муки и сахара. Транспортировка осуществляется в танках из дуралюминия, емк. 13—14 *т*, с пневматич. разгрузкой в течение 40 мин. через гибкий шланг, диам. 75 *мм*. На предприятиях устраивают бетонные, железные и деревянные бункера с гладкой внутренней поверхностью, высотой 15—18 *м*, площадью 18 *м*² и емк. 12—13 *т*. Л. Т.

80016. Характеристика условий сушки риса сорта Colusa 1600 из западных штатов США. Томпсон, Браун, Рамидж, Робертс, Кестер (Drying characteristics of western rice.— Colusa 1600 variety. Thompson J. H., Brown A. H., Ramage W. D., Roberts R. L., Kester E. B.) Rice J., 1955, **58**, № 11, 14, 16, 18—19, 52 (англ.)

Исследовались условия сушки короткозерного риса для уменьшения кол-ва битых зерен при шелушении сухого риса. Опыты проводили с рисом-сырцом сорта Colusa 1600 и рано-созревающими сортами в сушильных камерах, в которых через слой риса (50 *мм*) продувался воздух со скоростью 27,5 *м*³/*м* в 1 мин. При сушке 2,7 *кг* зерна, слоем 50 *мм*, с относительной влажностью 20—64%, нагретым до разных т-р в пределах 24—60°; при одном, трех и пяти проходах. Сушка одним проходом продолжалась непрерывно от начальной влажности зерна 23,6% до 13,0%; при 3 проходах за каждый проход удалялась треть подлежащей удалению влаги, при 5 проходах — одна пятая. Т-ра поддерживалась постоянной. Между проходами зерно темперировалось в закромах 20—24 часа при 32°. Через 20 дней после сушки производились испытания зерна на шелушение с расчетом общего выхода и выхода целых зерен. На основе эксперим. данных, показавших связь между т-рой сушильного воздуха, выходом цельного (после шелушения) зерна и продолжительностью сушки, была составлена диаграмма сушильных характеристик для данных условий, ориентирующая в выборе параметров сушки риса. В. Б.

80017. К вопросу о снижении содержания лецитина в продуктах, приготовленных из теста с добавкой яиц. Гофман (Beitrag zur Frage des „Lecithinrückganges" in Eierteigwaren. Hoffmann E.), Dtsch. Lebensmitt.-Rundschau, 1956, **52**, № 6, 133—134 (нем.)

Исследовались изменения в содержании лецитинфосфорной к-ты в торговых образцах вермишели и макарон, приготовленных из теста с добавлением яиц, при их хранении в течение 5 лет в комнатных условиях. Примерно каждые полгода определяли содержание воды и лецитинфосфорной к-ты. Кол-во последней уменьшилось за 5 лет хранения: в вермишели на 59,4%, а в макаронах на 71,7%. Промежуточные определения не установили какой-либо закономерности в снижении содержания лецитина в зависимости от времени хранения. А. Е.

80018. Хлебопекарная промышленность. Аксфорд, Беннетт, Куксон, Коппок (The baking industry. Axford D. W. E., Bennett Ruth, Cookson M. A., Coppock J. B. M.), Food Manufacture, 1956, **31**, № 4, 142—147 (англ.)

Обзор вопросов хлебопекарной пром-сти Англии в 1955 г.: о нормировании применения пищевых красителей и содержания мышьяка, о случаях обнаружения сальмонелл в замороженных яйцах и сухом яичном альбумине, о недостатке лизина в хлебе, о качестве муки и других ингредиентов хлебопечения и произ-ва мучных кондитерских изделий, о применении глубокого замораживания и облучения γ-лучами для удлинения сроков хранения хлеба и о результатах проведенных н.-и. работ за год. Библ. 54 назв. А. Е.

80019. Требования к муке грубого помола для хрустящих хлебцев. Густафсон (Anforderungen an Schrote für die Knackbrotherstellung. Gustafson), Brot und Gebäck, 1955, **9**, № 9, 156—158 (нем.)

Применяется ржаная мука, тонко размолотая с отрубями больших размеров, равномерно распределенными в муке. Рекомендуется производить сухую очистку ржи с последующим кондиционированием для лучшего отделения оболочек. Для хрустящих хлебцев, приготавливаемых холодным способом (сбивание со льдом без брожения), требуется мука с высоким содержанием белков. Для дрожжевых хрустящих хлебцев содержание белков в муке не имеет такого значения. Приводятся диаграмма ситового анализа и схема помола. Л. Л.

80020. Значение липидов в хлебопечении. Часть III. Некоторые хлебопекарные и другие свойства обезжирен-

ной муки и липидов муки. Куксон, Коппок (The role of lipids in baking. III. Some breadmaking and other properties of defatted flours and of flour lipids. Cookson M. A., Coppock J. B. M.), J. Sci. Food and Agric., 1956, **7**, № 1, 72—87 (англ.)

Определено содержание и хим. свойства липидов (**I**), экстрагированных из пшеничной муки (70, 80, 85 и 100%), неотбеленной и отбеленной (ClO_2 или NCl_3) спиртом, эфиром, петр. эфиром, ацетоном, смесью спирта и эфира (1 : 1) и CCl_4. Кроме определений кислотности, иодных чисел и чисел омыления, кол-ва неомыляемых в-в, перекисных чисел, кол-ва моностеарата глицерина, N и P проведено исследование **I** методом противоточного распределения и установлены их спектры поглощения УФ-лучей. Изучен состав, хлебопекарные и физ. свойства обезжиренной муки (ОМ). Опытные выпечки проведены с добавлением и без добавления порошка (действующего аналогично шортенингу), содержащего 30% моностеарата глицерина. Исследовалось также влияние хранения ОМ и необезжиренной муки в течение 32 недель при ~18°, а также влияние бромата калия на ее хлебопекарные качества. Установлены различия в хим. свойствах **I** и ОМ в зависимости от р-рителей, с помощью которых осуществлялась экстракция. Обезжиренная неотбеленная мука дала тесто, подобное полученному из отбеленной муки. Удаление жира из свежей и недолго хранившейся муки повысило ее хлебопекарные качества. Действие отбеливающих в-в изменило хим. свойства **I**, по сравнению с теми, которые выделены из неотбеленной муки. Исследование муки установило, что **I** являются очень сложными смесями, включающими компоненты как снижающие, так и повышающие хлебопекарные свойства муки. Добавление указанного порошка к ОМ не дает того эффекта, как при его добавлении к обычной муке. Рассмотрена теория действия улучшителей и высказано предположение, что отбеливающие в-ва реагируют не только с белковыми в-вами, но и с липидами муки, вызывая улучшение цвета муки и ее хлебопекарных свойств. Приведен подробный обзор литературы. Библ. 78 назв. Часть II см РЖХим, 1956, 60236. А. Е.

80021. Опыт укороченного тестоведения на закваске. Виссинг (Meine praktischen Erfahrungen mit der Berliner Kurzsauerführung. Wissing Oskar), Bäcker und Konditor, 1955, **9**, № 7, 25—26 (нем.)

Приводятся данные по применению однофазного способа кислого тестоведения в заводских условиях. См. также РЖХим, 1956, 70310 А. Е.

80022. О производстве хлеба с применением «жидкого фермента». Мейпс (What we've discovered about the liquid ferment process. Mapes Jones E.), Baking Ind., 1955, **103**, № 1301, 47—48, 102 (англ.)

Описывается опыт безопарного приготовления хлеба на жидком ферменте (разводка дрожжей с минер. подкормкой, сахаром и сухим обезжиренным молоком). Приводятся данные о кол-ве дрожжей, соли, сахара и других ингредиентов, вносимых в жидкий фермент и тесто. В. Б.

80023. Действие жиров и жировых эмульсий в процессе изготовления хлеба. Шулеруд (Studien über die Wirkung von Fett und Fettemulsionen beim Backprozeß. Schulerud Arne), Brot und Gebäck, 1954, **8**, № 11, 172—175 (нем.)

Опытными выпечками хлеба с добавлением в тесто смесей китового и арахисового жиров в различных пропорциях установлено, что объемный выход хлеба уменьшается при увеличении в смеси кол-ва арахисового масла. Добавление маргарина, содержащего растительный жир, не улучшает качества печенья, как это наблюдается при добавлении в тесто животных жиров. Для выяснения значения полярных групп молекулы жиров в связывании липоидов сырой клейковиной проведены опыты с отвержденным китовым жиром и жировой эмульсией. Найдено связывание жира клейковиной, несмотря на то, что был взят жир с незначительной полярностью. Измерения, приведенные с фаринографом, установили уменьшение показателей консистенции теста по мере увеличения кол-ва добавляемого жира и, в особенности, эмульсий. Приведены данные об увеличении объемного выхода и замедлении черствения хлеба при добавлении нейтральных жиров и эмульсий. А. Е.

80024. Влияние стеарил-2-лактилата кальция на качество хлеба с сухим обезжиренным молоком различного хлебопекарного достоинства. Бектел, Хаммер, Понт (Effect of calcium stearyl-2 lactylate in bread made with nonfat milk solids of varying baking quality. Bechtel W. G., Hammer G. E., Ponte J. G., Jr), Cereal Chem., 1956, **33**, № 3, 206—212 (англ.)

Хлебопекарные свойства стеарил-2-лактилата кальция (**I**) исследовались: 1) опытными выпечками хлеба из теста, приготовленного из пшеничной муки опарным способом с добавлением к нему 3, 4, 6 и 8,5% (к весу муки) обезжиренного сухого молока с хорошими и плохими хлебопекарными оценками и 0,5% **I**; время замеса варьировало от 1,5 до 8 мин., качество хлеба оценивалось по 100-балльной шкале; 2) изучением влияния **I** на клейстеризацию крахмала и на свойства клейковины в опытных выпечках из искусств. муки, приготовленной из клейковины и крахмала яровой пшеничной муки. Установлено, что добавление **I** улучшило качество хлеба во всех вариантах, причем лучшие результаты получили при увеличении времени замеса в 2,7 раза. Исследования с фаринографом и амилографом показали, что добавление **I** в тесто задерживает набухание и клейстеризацию крахмала и изменяет структуру клейковины, что улучшает качество мякиша и увеличивает объемный выход хлеба. А. Е.

80025. Применение в хлебопечении полиоксиметиленмоностеарата. Лоуэр, Кресси (Polyoxyethylene monostearate in the bakery. Lower E. S., Cressey S. C.), Food Manufacture, 1956, **31**, № 7, 277—279 (англ.)

На основании литературных данных рассмотрен вопрос о применении полиоксиметиленстеарата (**I**) в хлебопечении. **I**, продукт р-ции окиси этилена и стеариновой к-ты, в котором на один стеарил приходится восемь оксиэтиленовых групп, белого цвета, воскообразной консистенции; т. пл. 35—37°, кислотность ⩽5 *мг*; число омыления 96—99 *мг*; иодное число 2—2,5. При добавлении в тесто **I** в кол-ве 0,1—1,0% улучшает структуру мякиша и цвет корки. Увеличивает объемный выход хлеба, задерживает его черствение. Авторы считают, что применение **I** в хлебопечении облегчило бы работу пекарей и улучшило качество хлеба, если не будет возражений против его употребления в пищу. Библ. 13 назв. А. Е.

80026. Опыт замораживания хлебо-булочных изделий.— (Besuch bei Bäckermeister Huwald in Goslar.—), Bäcker und Konditor, 1956, **10**, № 6, 11—12 (нем.)

Описано применение глубокого замораживания теста и штучных изделий на одном из предприятий ФРГ. А. Е.

80027. О применении глубокого замораживания хлебо-булочных изделий в ФРГ. Роч (Der heutige Stand des Tiefgefrierens von Backwaren in Deutschland. Rotsch A.), Bäcker und Konditor, 1956, **10**, № 6, 13—15 (нем.)

Для сохранения свежести хлебо-булочных изделий необходимо быстро заморозить их ниже —7°, так как при 0° процесс черствения ускоряется. В произ-ве применяют также глубокое замораживание теста. Для замораживания пользуются спец. холодильными шкафами различных размеров с т-рой от —18 до —25°. Отмечено, что в ФРГ, в отличие от США, замораживают только штучные хлебо-булочные изделия. Приведены фотографии холодильных шкафов. А. Е.

80028. Замороженный хлеб. Уэберпалс (Frozen baked bread. Weberpals Fred W.), S. Afric. Baker and Miller, 1954, **22**, № 9, 15—16; Australas. Baker and Millers J., 1954, **57**, № 685, 25—26, 29, 31, 33 (англ.)

Результатами работ различных исследователей установлено, что замороженный и сохраняемый при пониженных т-рах хлеб после оттаивания остается свежим: при —14,5—15,5° в течение 3 недель; после 3 месяцев он соответствует хлебу суточного хранения. Хлеб, замороженный и хранившийся при —23°, сохраняет свежесть 30 дней; при —34,5° 70 дней. Лучшие результаты дает быстрое замораживание. В. Б.

80029. О наличии ацетоина и диацетила в хлебе, пораженном тягучей болезнью. Тейфель, Поглоудек-Фабини (Das Auftreten von Acetoin und Diacetyl im fadenziehenden Brot. Taufel K., Pohloudek-Fabini R.), Z. Lebensmittel-Untersuch. und Forsch., 1956, **103**, № 6, 430—437 (нем.)

Исследовано содержание ацетоина (**I**) и диацетила (**II**) в пшеничном хлебе, здоровом и пораженном тягучей болезнью. Установлено, что **I** и **II** являются нормальными компонентами пшеничного хлеба. Кол-во их зависит от ряда факторов; при хранении оно возрастает. *Bacillus mesentericus*, не образующая в культурах **I** и **II**, вызывает заметное увеличение содержания **I** в свежевыпеченном хлебе. В пшеничной муке и дрожжах, использованных для приготовления хлеба, найдена лимонная к-та, но не обнаружено **I** и **II**. При тестоведении происходит образование небольшого кол-ва **I**, но не **II**; кол-во лимонной к-ты, напротив, снижается. При развитии тягучей болезни кол-во **I** и **II** возрастает быстрее и скачкообразно; параллельно с этим, но не регулярно, уменьшается содержание лимонной кислоты. А. Е.

80030. Замороженные торты и пирожные. Гюнтер (Eistorten, Eisziegel und Eisdesserts. Günther Otto), Bäcker und Konditor, 1956, **10**, № 5, 22 (нем.)

Описаны способы приготовления замороженных тортов и пирожных. В качестве основы тортов могут применяться бисквит, безе и песочные полуфабрикаты. Для отделки изделий служат большей частью сбитые сливки, заварные массы, вафли и фрукты. Рекомендуется перед замораживанием основу покрывать желе или пропитывать ликером. Приводятся рисунки тортов. Л. Л.

80031. Глазури. Липман (Icings. Lipman Harry J.), Baker's Digest, 1955, **29**, № 5, 56—59 (англ.)

Изучались условия получения хорошей глазури и способ нанесения ее на поверхность мучных кондитерских изделий. Глазурь готовилась при разных соотношениях сахара и воды, условиях растворения сахара (в холодной воде, горячей и при кипячении). К глазури добавлялись стабилизаторы (гуммиарабик, камедь бобов рожкового дерева, агар, альгинат натрия и др.), предотвращающие ее прилипание, растрескивание и отскакивание. Глазурь наносилась на поверхность свежевыпеченных изделий в горячем и холодном виде. Установлена возможность получения хорошо сохраняемой глазури с добавлением стабилизаторов и с наименьшим содержанием влаги. Глазурь должна наноситься на поверхность изделий в теплом состоянии. Описаны два типа непрерывно действующих глазуровочных машин. Даны рисунки изделий и схема перемещения влаги внутри изделий. Л. Т.

80032. Применение крахмального сиропа для экономии жира. Вейсс (Hoher Fettkonsum kann durch Stärkesirup gemildert werden; Fettkrems und Fettfüllungen als Beispiele. Weiss H.), Stärke, 1956, **8**, № 1, 12—13 (нем.)

Предлагается для экономии жира заменять в креме, пралине и жировых начинках для вафель 20—25% жира осахаренным крахмальным сиропом (мальтознокрахмальным). Приводятся рецептуры и способы приготовления начинок и кремов. Л. Л.

80033. О пороках мучных кондитерских изделий на химических разрыхлителях, их происхождении и способах их предупреждения. Лампрехт, Шустер (Backpulverkuchen-Fehler, ihre Entstehung und Verhütung. Lamprecht F., Schuster J.), Brot und Gebäck, 1956, **10**, № 4, 77—82 (нем.)

Проведенными опытными выпечками установлены причины наблюдаемых в произ-ве пороков сдобных пшеничных хлебцев, выпеченных из теста с пекарным порошком по рецептуре (в *г*): пшеничной муки 1000, сахара 400, маргарина 300, яиц 3 шт., цельного молочного порошка 100, пекарного порошка (с пирофосфатом натрия) 30 и воды 550. Рассмотрены в отдельности пороки корки, мякиша и причины недостаточного объемного выхода хлебцев, а также особенности приготовления песочного теста. А. Е.

80034. Сохранение свежести кондитерских изделий. Применение сорбита. Лейтон (Keeping «The freshness of candy». Leighton Alfred E.), Indian Sugar, 1955, **5**, № 4, 185—188 (англ.)

Приведены сравнительные характеристики ряда в-в (глицерина, инвертного сахара, пропиленгликоля, сорбита), применяемых в кондитерской пром-сти для сохранения свежести изделий, благодаря способности этих в-в притягивать или связывать воду. Равновесная влажность при ~20° для глицерина и пропиленгликоля ~30%, для безводн. инвертного сахара ~14%, для сорбита 21%. Обсуждаются свойства увлажнителей — способность отдавать или притягивать влагу при изменении относительной влажности, летучесть, способность инвертировать сахарозу при нагревании, а также их вкус и стоимость. Установлено преимущество сорбита перед другими увлажнителями и рекомендуется применение его (в %) для сбивных конфет и помадок в кол-ве 6, для маршмеллоу, жевательной нуги — 10, шоколадных помадок — 15, молочной нуги — 10—15. Применение сорбита $< 7\%$ не требует изменения рецептуры. В. Н.

80035. Улучшение качества и продолжительности хранения кондитерских изделий сорбитом. Грефе (Verbesserung der Qualität und Lagerfähigkeit von Süsswaren durch Sorbit. Graefe Gerd), Rev. internat. chocolat, 1955, **10**, № 6, 241—243 (нем.)

Рассмотрены физ. и хим. свойства сорбита (I). Указаны способы получения I из *d*-глюкозы, *d*-фруктозы и *l*-сорбозы. Сорбитан или сорбид — продукт, образующийся при нагревании I в присутствии к-ты. Эфиры сорбитана с жирными к-тами (стеариновой, пальмитиновой, олеиновой) применяются в кондитерской пром-сти как эмульгаторы. Добавление 5—15% I в кондитерские изделия улучшает качество, сохраняет аромат и удлиняет сроки хранения продукта (относительная влажность не влияет на кол-во связанной воды в изделиях; изделия с I практически не высыхают). Приводятся рецептуры для изделий. В. Н.

80036. Дилатометрия в кондитерской промышленности. Гудхейм (Dilatometry for the confectionery industry. Gudheim A.), Manufact. Confectioner, 1956, **36**, № 3, 27—28, 30—31 (англ.)

Дилатометрический метод позволяет определять коэфф. расширения или сжатия жиров в зависимости от т-ры. Разобраны кривые расширения для гипотетич. жира, состоящего из одного триглицерида, масла какао и жира типа шортенингов. Метод может быть применим для характеристики заменителей масла какао с целью приближения их к натуральному маслу какао и для обнаружения примесей к последнему. М. А.

80037. Изготовление английских фруктовых таблеток. Лион (The manufacture of English fruit tablets. Leon Simon J.), Food, 1956, **25**, № 296, 158—161 (англ.)

Описан способ и рецептура для изготовления различных «фруктовых таблеток» (лимонных, апельсинных, клубничных, банановых и др.). Сахар, вода и патока (или инвертный сахар) увариваются до 160° (т-ры кипения), после некоторого охлаждения масса подкисляется и ароматизируется соответствующей эссенцией. По достижении требуемой т-ры масса поступает на таблеточную машину. Характерной рецептурой может служить следующая: сахара 15,85 *кг*; патоки 2,26 *кг*, воды 3,17 *кг*, лимонного

масла 21,3 *г*, виннокаменной к-ты 113,2 *г*. Выход ~17,2 *кг*. В. Р.

80038. О кажущейся потере жира при обжарке бобов какао. Дитмар, Райман (Über scheinbare Fettverluste bei der Kakaorc stung. Dittmar Hans F. K., Raimann Egon Z.), Gordian, 1956, **56**, № 1331, 15—16 (нем.)

Экспериментально доказывается, что обычно получаемое при анализе некоторое уменьшение кол-ва жира («сырого») в бобах какао после обжарки их происходит не от разрушения жира, а от трудности растворения неомыляемой части экстракта,которая в сырых бобах извлекается сравнительно легко. В. Р.

80039. Изучение физических свойств шоколада. Сообщение 3. Жидде, Эгли (Etudes des propri t s physiques du chocolat. Giddey C., Egli R. H.), Rev. internat. chocolat., 1956, № 5, 218—223 (франц.; нем.)

Описывается методика изучения влияния т-ры и других факторов (напр., кристаллизации) на изменение объема жиров и, в особенности, масла какао, при помощи дилатометра Варбурга, наполненного чистым сухим азотом. Изменение объема наблюдается по манометрич. U-образной трубке с парафиновым маслом. Даются рисунки прибора и расчетные ф-лы. Приводятся кривые и микрофотографии, доказывающие полиморфизм масла какао. Сообщения 1, 2 см. РЖХим, 1956, 60259. В. Р.

80040. Использование лецитина в шоколадном производстве. Морис (De l'utilisation de la lécithine dans la fabrication du chocolat. Maurice), 9-e art franç., 1956, **3**, № 23, 8—10 (франц.)

Сообщаются известные свойства лецитина и условия применения его в шоколадном произ-ве. Указывается, что лецитин обладает сильно выраженными противоокислительными свойствами. В. Р.

80041. Условия приготовления какао напитка. Хильбург (Ist die Erhitzung fertigen Kakaogetränkes erforderlich und auch durchführbar? Hilburg W.), Arch. Lebensmittelhyg., 1956, **7**, № 7—8, 80—81 (нем.)

Рекомендуется при изготовлении какао напитка готовить смесь, содержащую молоко, какао и сахар, подвергать нагреванию при 62—65° в продолжение 30 мин. или 12 мин., считая время повышения т-ры от 62 до 82°. При поточном произ-ве допускается нагрев смеси до 90—93°. В. Р.

80042. Определение какаовеллы в какао продуктах. Шетти (Le dosage des coques dans les produits contenant du cacao. Schetty O.), Rev. internat. chocolat., 1956, **11**, № 4, 138—142 (франц., нем.)

Предлагается способ, принцип которого состоит в следующем: определенный вес обезжиренного и обессахаренного в-ва обрабатывают реактивом Bellucci (смесь из 36 *мл* уксусной к-ты, 5 *мл* конц. азотной к-ты и 9 *мл* воды), фильтруют и остаток разбавляют 10 *г* глицерина. В 10 *мл* гомог. суспензии под микроскопом подсчитывают группы клеток склеронхимы, 4 группы их соответствуют 1% какао шелухи в обезжиренном и обессахаренном в-ве. Приведены указания по выполнению и эксперим. данные для различных какао продуктов. В. Р.

80043. Применение «Нурупана» в кондитерской промышленности («Nurupan» im Dienste der Schokoladen und Zuckerwaren-Industrie. F. P.), Gordian, 1956, **55**, № 1330, 32—34 (нем.)

«Нурупан» (Nurupan), представляющий собой полноценную соевую муку улучшенного качества, получаемую из соевых бобов, освобожденных от шелухи и горечи, состоит из (в %): воды 6,4, белковых в-в 42,8, жира 22,6, лецитина 2,5, углеводов 21,8, минер. в-в 4,6, клетчатки 1,5. Он обладает эмульгирующей способностью и действует как противоокислитель. Указывается, что добавка его в небольших кол-вах (1—5 %) к какао порошку, шоколаду, пралине и другим кондитерским изделиям улучшает их качество. В. Р.

80044. Новые рецептуры для изготовления английских конфет «тоффи» для предприятий малой и средней мощности. Леон (New formulas for english toffees from the small to medium-sized factory. Leon Simon I.), Food Inds S. Africa, 1956, **8**, № 12, 29, 31—32 (англ.)

Предлагается 11 рецептур для изготовления конфет «тоффи» и методы приготовления каждого сорта. В. Н.

80045. Марципан. Морис (La pâte d'amandes. Techniques de fabrication. Maurice M.), 9-e art franç., 1956, **3**, № 21, 16—17 (франц.)

Описывается технология произ-ва изделий из заварного марципана. Ошпаренный горячей водой и освобожденный от кожицы на спец. очистительной машине миндаль смешивается в определенном соотношении с горячим сахаропаточным р-ром. Полученная масса после охлаждения подвергается многократной обработке на вальцовке с постепенным уменьшением расстояния между валками и последующей формовке в пласт, разрезаемый на корпуса, или в отдельные фигурки путем отливки в спец. формочки. Считают, что наилучшие результаты получаются в случае применения гипсовых форм с внутренними вкладышами, изготовленными из серы. Описывается сорт марципановых изделий, получаемых отливкой в крахмальные формы. А. Ф.

80046. Современные достижения в получении полиоз для кондитерской промышленности. Савур (Recent advances in polyose confectionery. Savur G. R.), Indian Food Packer, 1956, **10**, № 2, 11—13; № 3, 7—8 (англ.)

Исследовались различные образцы полиоз и их производных из семян тамаринда для установления возможности замены ими пектина в произ-ве желейных кондитерских изделий. Получены удовлетворительные результаты. Приводятся данные хим. изучения этих соединений. А. Е.

80047. Новые методы открытия растворимых в воде связывающих и загущающих средств. Летциг (Neuere Nachweismethoden für wasserlösliche Binde- und Verdickungsmittel. Letzig, E.), Dtsch. Lebensmitt.-Rundschau, 1955, **51**, № 2, 41—47 (нем.)

Приведена характеристика связывающих средств и загустителей (СЗ), применяемых при получении пищевых продуктов,косметич. и фармацевтич. препаратов:1) природных (агар, трагант, гуммиарабик, пектин), 2) полусинтетич. (метилцеллюлозы, натрийгликолаты целлюлозы, амилопектины и крахмальные комплексы) и 3) синтетич. (поливинилалкоголи, поливиниловый эфир, полиакрилат натрия, эфир полиакриловой к-ты). Групповое различие чистых р-ров СЗ не представляет трудностей; определение их в пищевых продуктах, где их кол-во < 1%, весьма затруднительно. Приводится график вязкости водн. р-ров исследуемых в-в в зависимости от конц-ии (поваренная соль, спирт, к-ты пищевые, фруктоза, мальтоза, глюкоза, сахароза, пептон, ахродекстрин, гликоген, гуммиарабик, карайагумми). При малых конц-иях СЗ дают высокую вязкость, на которую почти не влияет вязкость растворимых пищевых продуктов при той же конц-ии. Для определения отдельных СЗ рекомендуется применять электролиты и электродиализ для отделения высокомолекулярных соединений. Прибегают также к обработке р-ров ферментами и к изменению вязкости водн. вытяжек разбавлением их равными объемами 0,1 н. H_2SO_4 или 0,1 н. KOH. Приводятся таблицы поведения водн. р-ров различных СЗ при воздействии на них УФ-лучей, кипячения, встряхивания и различных реактивов. Дается хроматограмма на бумаге различных продуктов и СЗ. Б. К.

80048. Производство муки из крекера. Эйнджелл, Ковач (Flour to product in 17 minutes. Angell Paul, Kovac George M.), Food Engng, 1955, **27**, № 12, 81—83, 161 (англ.)

XUM

Приводятся описание и фотоснимки поточного произ-ва спец. муки, получаемой размолом выпеченного крекера и предназначенной для диетич. продуктов и заправки супов. Л. Т.

80049. **Оптимальные условия для хранения в холодильнике некоторых столовых сортов винограда. Попмаринов, Фикиин** (Най-подходящи условия за хладилно съхраняване на грозде от някои десертни сортове. Попмаринов П., Фикиин А. Г.), Науч. тр. Висш. ин-т хранит. и вкус. пром-ст.,Пловдив, 1955, **2**, 203—210 (болг.; рез. русс.)

Изучалось хранение столового винограда сортов Болгар, Димят, Мускат Гамбурский при +1, 0°, —1 и —2°. Показано, что оптим. условиями являются т-ры —1 и —2° и относительная влажность 85—90%. Органолептич. качества винограда сохраняются 4—5 месяцев. Отмечается, что вследствие испарения воды содержание сахара возрастает (на 1—2,2%), а кол-во к-т уменьшается, причем степень распада к-т зависит от сорта (наименьшая у Муската и наибольшая у Димят). Т-ра замерзания винограда у сорта Болгар от —3,2 до —4,2°, у Муската Гамбурского от —2,8 до —3,7°. И. С.

80050. **Новое в сушке плодов и овощей. Треслер** (New developments in the dehydration of fruits and vegetables. Tressler Donald K.), Food Technol., 1956, **10**, № 3, 119—124 (англ.)

Рассмотрены результаты н.-и. работ, проведенных в США и Англии за 1942—1955 гг., основная задача которых состояла в установлении условий сушки плодов, овощей и фруктовых соков, при которых качество их сохранялось бы при длительном хранении. Эта задача разрешена в отношении яблок, апельсинного порошка, сока грейпфрута, томатного порошка, картофельной крупы («гранулированного» картофеля), картофельных кубиков, лука, перца, зеленых бобов и сладкой кукурузы. Разработанные способы сушки этих продуктов сохраняют их вкус, аромат, цвет и консистенцию при хранении в течение 2 лет при 21° или 6 месяцев при 32—38°. Разобрано значение бланширования, сульфитации, сушки в две стадии, досушивания в высоком вакууме или в таре с водоотнимающими средствами. Особо отмечена необходимость высушивания продуктов до содержания влаги 1% и ниже, так как при этом предупреждается неферментативное потемнение и потери витаминов при хранении сушеных овощей, плодов и соков. Библ. 22 назв. А. Е.

80051. **Обезвоживание плодов под вакуумом методом контактной плиты. Сообщение I. Джойс** (The vacuum contact plate method of fruit dehydration. I. Joyce Alan E.), Food Manufacture, 1956, **31**, № 1, 18—20 (англ.)

Для предупреждения порчи свежих плодов вследствие автолиза перед сушкой и в начале ее производят инактивацию ферментов хим. и термич. методами. Яблоки и груши перед сушкой сульфитируют. Бланширование паром применяют для многих видов плодов. Для предупреждения потемнения поверхности среза яблок, груш, слив, персиков перед бланшированием нарезанные плоды опрыскивают 0,1%-ным р-ром бисульфита натрия или аскорбиновой к-ты. Приведены опытные данные по установлению режима бланширования (т-ра и время), предупреждающего их потемнение и не вызывающего излишнего размягчения ткани и потери сока. Ошпаривание плодов с высокой кислотностью обычно ведет к сильному размягчению ткани. А. К.

80052. **Поглощение воды в процессе набухания сушеных плодов и овощей. Симпсон, Чжан, Аппел, Болман** (Water absorption during reconstitution of dehydrated fruits and vegetables. Simpson Jean I., Chang Irene C. L., Appel Evelyn C., Bollman Marion C.), Food Technol., 1955, **9**, № 12, 608—612 (англ.)

Изучена набухаемость сушеных картофеля, лука, французских зеленых бобов, сахарной кукурузы и яблок. Согласно стандартному методу определения набухаемости картофель в 7-кратном по весу кол-ве воды с начальной т-рой 24° доводили до кипения за 30 мин. и кипятили 15 мин.; лук в 7-кратном кол-ве воды при 24° доводили до кипения за 12 мин. и кипятили 18 мин.; зеленые бобы в 15-кратном кол-ве воды при 24° после 15-минутного набухания доводили до кипения за 25 мин. и кипятили 15 мин.; сахарную кукурузу в 5-кратном кол-ве воды при 60° выдерживали 25 мин., доводили до кипения за 25 мин. и кипятили 20 мин.; яблоки в 7-кратном кол-ве воды при 60° выдерживали 15 мин., доводили до кипения за 8 мин. и кипятили 8 мин. С каждым продуктом были проведены опыты, в которых варьировали начальная т-ра воды и отношение кол-ва воды к кол-ву продукта. Повышение начальной т-ры воды вызывало некоторое увеличение набухаемости картофеля, кукурузы и яблок, особенно в начальных стадиях набухания. Такой же эффект вызывало увеличение отношения кол-ва воды к кол-ву продукта. В пределах условий опыта кол-во поглощенной воды незначительно влияло на вкусовые качества продукта после набухания. Г. Н.

80053. **Сушка сладкой кукурузы. I. Фаза досушивания. Гарнер, Нелсон, Говард** (Sweet corn dehydration. I. The falling-rate phase. Garner R. G., Nelson A. I., Howard L. B.,), Food Technol., 1955, **9**, № 11, 547—552 (англ.)

На опытной сушилке исследовалось влияние на скорость досушивания (с 47,5 до 4,7% влажности) частично обезвоженной сахарной кукурузы т-ры (43,3—82,2°), относительной влажности (5—25%), скорости воздуха (15,2—76,2 *м/мин*) и толщины слоя зерна (50,8—203,2 *мм*). Установлено, что в основном различия в ходе сушки зависят от т-ры продуваемого воздуха и толщины слоя зерна. Скорость воздушного потока и относительная влажность воздуха в данных условиях не оказали существенного влияния. Относительная влажность воздуха приобретает значение, когда влажность зерна приближается к равновесной. А. Е.

80054. **Сравнительная сушка сладкой кукурузы в первой стадии продуванием воздуха через и вдоль слоя зерна. Нелсон, Стейнберг, Леголт, Нортон, Фрицше** (A comparison of through-air-flow and cross-air-flow methods for the initial dehydration of sweet corn. Nelsen A. I., Steinberg M. P., Legault R. R., Norton H. W., Fritzsche H. W.), Food Technol., 1955, **9**, № 5, 254—259 (англ.)

В опытах предварительной сушки сладкой кукурузы, проведенных в 5 различных условиях с двумя вариантами хранения, не обнаружено значительной разницы в качестве кукурузы и стойкости ее в хранении при сушке продуванием воздуха через и вдоль слоя зерна. Однако в первом случае требуется на сушку только 0,25% времени, затрачиваемого во втором. А. Е.

80055. **Неферментативное потемнение и сульфитный привкус сушеного картофеля. Влияние содержания сульфита и способа сульфитации. Хендел, Берр, Богс** (Nonenzymatic browning and sulfite flavor in dehydrated white potato. Effects of sulfite level and method of sulfite application. Hendel Carl E., Burr Horace K., Boggs Mildred M.), Food Technol., 1955, **9**, № 12, 627—629 (англ.)

Изучена зависимость интенсивности ферментативного потемнения и сульфитного привкуса от способа сульфитации картофеля, содержания влаги и SO_2. Очищ. и нарезанный картофель (9,5 × 9,6 × 4,8 *мм*) бланшировали паром, помещали на лотки и подвергали сушке и сульфитированию. Не наблюдалось значительного различия в интенсивности сульфитного привкуса между пробами, сульфитированными опрыскиванием перед сушкой и обработкой газообразной SO_2 в процессе сушки. Некоторое значение имела дозировка SO_2. Предварительное опрыскивание

несколько лучше предотвращало потемнение, чем опрыскивание или обработка газом в процессе сушки. Повышение содержания SO_2 с 400 γ/г до 1000 γ/г повышало стойкость картофеля к потемнению, но большее защитное действие имело понижение содержания влаги с 7 до 4%. Г. Н.

80056. Досушивание в таре сушеных пищевых продуктов. Брукс (In -package desiccation of dehydrated foods. B r o k e s D e n n i s), Food, 1955, **24**, № 287, 278—279 (англ.)

Для дальнейшего снижения содержания влаги в сушеных продуктах (овощи, плоды, фруктовые соки), предохраняющего их от потери аскорбиновой к-ты и сульфитов и от неферментативного потемнения, в банки, герметически укупориваемые, вместе с сушеными продуктами помещают водоотнимающие средства (ВС) в пакетах из крепкого материала или в картонных цилиндрах с металлич. концами. Происходит перемещение паров воды из продукта в атмосферу банки, затем к контейнеру, содержащему ВС, и к самому ВС. Каждый из этих компонентов оказывает известное сопротивление перемещению влаги, которое измеряют в характерных условиях, выражая результаты «коэфф. передачи» влаги. Показано, что наиболее активным ВС в этих условиях является окись кальция и что толщина слоя продукта влияет на скорость водоотдачи. Так, влажность сушеной капусты снизилась с 4 до 2% при толщине слоя 76 *мм* за 6,5 дней; при 152 *мм* за 13 дней и при 305 *мм* за 25 дней. Влажность сушеного лука снизилась с 3,9 до 1,9% за 10,23 и 59 дней при толщине продукта соответственно 76,152 и 305 *мм*. Некоторые продукты (напр., морковь) обнаруживают большую устойчивость к влагоотдаче. Установлено также, что повышение т-ры на 10° увеличивает примерно в два или в три раза величину высушивания. Величина абсорбции кислорода сушеными овощами при досушивании в таре снижается при 49°, но повышается при 24°. При 38° установлено ее уменьшение в сушеных свекле, лу е, бататах и капусте. Для некоторых продуктов рекомендована упаковка в инертном газе. А. Е.

80057. Стерилизация консервов из половинок абрикосов с водой. Патрон (L'appertisation des oreillons d'abricot au naturel. P a t r o n A.), Fruits, 1956, **11**, № 4, 153—161 (франц.)

В результате полузаводских опытов предложено: 1) заливать абрикосы в банках водой, нагретой до 90°; 2) открытые банки с абрикосами предварительно нагревать на водяной бане при 85°, пока т-ра мякоти плодов в центре банки не достигнет 70°; 3) стерилизацию герметически закатанных банок проводить в водяной бане при 86°, пока мякоть половинок в центре банок не нагреется до 80°. Рекомендуется охлаждать банки не сразу после стерилизации, а спустя 10 сек. Для менее зрелых плодов, имеющих прозелень, можно увеличить т-ру воды при стерилизации до 92° с тем, чтобы внутри плодов она поднялась до 85°. В этих условиях абрикосы сохраняют консистенцию свежих плодов. А. Е.

80058. Быстрый способ извлечения сахара при анализе засахаренных плодов, джема и свежих плодов. Китсон, Строн, Кейн (Rapid sugar extraction procedure for analysis of candied fruits, jams, and fresh fruits. K i t s o n J. A., S t r a c h a n C. C., C a i n R. F.), J. Agric. and Food Chem., 1955, **3**, № 10, 862—864 (англ.)

Предлагаемый способ извлечения сахаров исключает осветление, нейтр-цию и кипячение пробы. Для получения вытяжек применяют работающее на высоких скоростях перемешивающее устройство Waring Blendor. 50 *г* измельченного продукта переносят в предварительно охлажд. сосуд из боросиликатного стекла емк. 950 *мл* при помощи 250 *мл* холодной дистилл. воды, прибавляют 60—70 *г* льда из дистилл. воды, 2—3 капли каприлового спирта и перемешивают 2,5 мин. с плотно закрытой крышкой. Добавляют еще 60—70 *г* льда, крышку и стенки сосуда обмывают несколькими *мл* воды и перемешивают смесь еще 2,5 мин. Переносят смесь в мерную колбу на 500 *мл*, встряхивают для удаления воздуха и доводят до метки при 20°. Сосуд прибора дважды ополаскивают жидкостью из мерной колбы, переливают ее содержимое в сосуд и перемешивают в течение 1—2 сек. с длинноволокнистым, промытым к-той, асбестом, после чего фильтруют через грубый стеклянный фильтр, в случае надобности, при отсасывании. 20—100 *мл* фильтрата разбавляют до 500 *мл* для определения редуцирующих сахаров методом Лейна и Эйнона. Для определения общего кол-ва сахаров такой же объем фильтрата кипятят 10 мин. с 5% лимонной к-ты. Метод дает результаты, близкие к получаемым при приготовлении вытяжки стандартным методом АОАС. Г. Н.

80059. Изучение производства сока цитрусового плода натсумикана. IX. О механизме потемнения сока. 1. Аскорбиновая кислота и потемнение. X. О механизме потемнения 2. Аминокислоты и потемнение. XI. Кислород, растворенный в соке. Номура (夏蜜柑果汁製造に關する基礎的研究. 第9報. 果汁の褐變の機構について. (其の 1). アスコ ビン酸と褐變. (第 10 報). 果汁の褐變機構について(其の 2).アミノ酸と褐變.(第11 報). 果汁中の溶存酸素について. 野村男次), 醱酵工學雜誌, Хакко когаку дзасси, J. Ferment Technol., 1953, **31**, № 10, 398—403, № 11, 429—434; Нихон ногэй кагаку кайси, J. Agric. Chem. Soc. Japan., 1954, **28**, № 2, 98—102 (япон.; рез. англ.)

IX. Изучены изменения хим. состава сока из натсумикана при хранении. Установлено, что ухудшение вкуса сопровождается потемнением сока и потерей аскорбиновой к-ты, распадающейся в присутствии других к-т до фурфурола (**I**) и CO_2. **I** обнаруживается при помощи полярографа. Из потемневших сока и **I** получено несколько летучих органич. к-т, но их природа не установлена. С увеличением степени побурения сока значение pH падает. Предполагают, что полимеризация **I**, наблюдаемая в процессе расщепления аскорбиновой к-ты, является причиной побурения сока.

X. В соке натсумикана хроматографией на бумаге обнаружены аминокислоты (**II**): аспарагиновая, глутаминовая, аланин, оксипролин, фенилаланин и серин. Добавление некоторых **II** увеличивает потемнение окраски сока, действие различно для каждой **II**. В процессе потемнения содержание в соке общего азота и аминного азота уменьшается, а аммиачного, амидного и гуминового возрастает. В соке мандаринов сорта уншиу найдены: аспарагиновая, глутаминовая к-ты, серин, глицин, аргинин, аланин, пролин, триптофан, β-аланин и аспарагин. Сок мандаринов уншиу темнеет быстрее, чем сок натсумикана, что объясняется наличием **II**, в частности триптофана.

XI. Молекулярный кислород ускоряет потемнение сока цитрусовых. Для изыскания метода колич. определения O_2, растворенного в соке, применен полярографич. метод, основанный на определении диффузионного потока при потенциале —0,4 *в*. Метод дает точные результаты, длительность определения 1 мин. Часть VIII, см. РЖХим, 1956, 76777. В. Г.

80060. Технология розлива и упаковки фруктовых соков. Капуано (Tecnologia dell'inscatolamento, imbottigliamento ed imballaggio dei succhi di frutta. C a p u a n o G i u s e p p e), Ind. conserve, 1955, **30**, № 4, 261—266 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Обзорная статья по жестяной и стеклянной таре для фруктовых соков, технологии розлива и упаковки и коррозии внутренней и наружной поверхностей жестянок. Библ. 36 назв. М. Г.

80061. Лабораторная установка для получения фруктовых эссенций. Уокер, Паттерсон (A laboratory fruit-essence recovery unit. W a l k e r L. H., P a t-

ХИМ

t e r s o n D. C.), Food Technol., 1955, **9**, № 2, 87—89 (англ.)

Дается подробное описание и схема небольшой, но эффективной лабор. установки для получения фруктовых эссенций. Установка была применена при исследовании ароматич. летучих в-в, входящих в состав фруктовых соков, и для определения режима выпаривания, потребного для извлечения ароматич. летучих в-в из различных фруктовых соков. А. Е.

80062. **Быстрое составление рецептуры фруктового желе. Вьеру** (Cum am realizat o bună reţeta pentru fabricarea jeleului din fructe. V i e r u R a u l), Rev. ind. aliment. prod. vegetale, 1956, № 3, 27—28 (рум.)

Установлена прямая пропорциональность между содержанием пектина в фруктовых соках и их вязкостью. Предлагается прибор для быстрого определения уд. вязкости соков (ε), зная которую можно установить кол-во сахара, нужное для получения желе. Экспериментально установлено (перечисляются ε и необходимое кол-во сахара на 100 *кг* сока): 4—55; 5—70; 6—80; 7—100; 8—105; 9—112, 10—120; 11—125; 12—129; 13—133; 14—138. Приводится описание прибора и даны указания по его применению. А. М.

80063. **Новый способ получения фруктового желе. Хувер, Нелсон, Стейнберг** (Development of a new concept for processing fruit jelly. H o o v e r W. J., N e l s o n A. J., S t e i n b e r g M. P.), Food Technol., 1955, **9**, № 8, 377—380 (англ.)

Рекомендуется способ получения фруктового желе с сохранением летучих в-в, придающих изделиям вкус и аромат свежих плодов, миним. снижением желирующей силы и миним. потемнением продукта. Фруктовый сок делят на 2—3 части. Одна из этих частей используется для растворения сахара и пектина при т-ре ⩽82°, другая — уваривается при атмосферном давлении до содержания сухих в-в ⩽ 25%; третья часть (если она применяется) не обрабатывается Все три части смешивают, уваривают до т-ры ⩽82° и разливают. Приведена кривая зависимости кол-ва сока, необходимого для растворения сахара и пектина, от кол-ва концентрируемого сока. В. Н.

80064. **Изготовление фруктового желе.**—(Die Herstellung von Fruchtgelees.—), Gordian, 1956, **56**, № 1331, 29—31 (нем.)

Даются общие указания по получению фруктовых соков для изготовления из них желе с использованием пектина в качестве студнеобразователя. Приводится основной рецепт для приготовления фруктового желе и сводная таблица, показывающая содержание в различных фруктах к-ты и пектина с одновременным указанием наиболее характерных и ценных составных частей для данного рода фруктов. Даются практич. указания общего характера по варке желе и дополнительные данные по отдельным видам фруктов (яблок, абрикосов, ежевики, клубники, малины, вишни). А. Ф.

80065. **Молочная промышленность в ГДР. Шульц, Навратил, Шиман** (Mlékařský průmysl v NDR. Š u l c J., N a v r á t i l J., Š i m a n H.), Průmysl. potravin, 1956, **7**, № 6, 279—284 (чеш.)

Начало см. РЖХим, 1956, 73555

80066. **Некоторые усовершенствования в технологии молочных продуктов. Кросли** (Some general developments in dairy technology. C r o s s l e y E. L.), Dairy Inds, 1955, **20**, № 6, 514—518; Irish Agric. and Creamery Rev., 1955, **18**, № 261, 18—19 (англ.)

Описаны новые методы произ-ва стерилизованного молока с применением трубчатых аппаратов для нагревания в тонком слое под давлением до 126,5—148,5°; длительность нагрева 1—2 сек., выдержка 3 сек. Используют пластинчатые аппараты для стерилизации молока при 135° в течение 2 сек. Для устранения накипи на поверхности нагрева применяют предварительный нагрев молока перед стерилизацией в теплообменнике до 85° с выдержкой 6—7 мин. Третий метод произ-ва, разработанный в Швейцарии, заключается в том, что продукт сначала обрабатывают в вакуум-камере при 48,8° для удаления из молока летучих запахов и 80—90% растворенного кислорода и затем молоко нагревают пароконтактным способом в спец. устройстве до 150° в течение 0,75 сек. После этого молоко поступает в камеру с нормальным давлением, где из него выпаривается конденсат при одновременном охлаждении до 93,3°. По окончании стерилизации молоко разливают в бутылки или банки и подвергают дополнительной стерилизации в течение 15 мин. или же расфасовывают в тару в асептич. условиях, что исключает последующую тепловую обработку. Описан также новый способ произ-ва полностью и быстро растворимого сухого обезжиренного молока распылительной сушки в США. Сухой молочный порошок подвергают спец. обработке, заключающейся в увлажнении его для кристаллизации лактозы, находящейся в аморфном состоянии, и последующей сушке продукта в шкафных сушилках. В результате образуется пористая структура, облегчающая растворение порошка в воде. В. С.

80067. **Рассеянное отражение света молоком. Бердж ес с, Херрингтон** (The diffuse reflection of light by milk. B u r g e s s W. H., H e r r i n g t o n B. L.), J. Dairy Sci., 1955, **38**, № 3, 250—255 (англ.)

Схематическое описание нового прибора и результаты его применения для исследования способности отражения света с различной длиной волны обезжиренным, цельным и гомогенизированным молоком. При действии желтого цвета (λ 5780 A) молоко отражает 70% поглощенного света, а ультрафиолетового (λ 2534 A) — 9%. В первом случае свет проникает в молоко на 2 *см*, а во втором на 0,1 *см*. Г. Т.

80068. **Точка замерзания, процент сухих веществ и удельный вес пастеризованного молока как показатели разбавления молока водой. Далберг** (The freezing point, the percentage of solids, and the specific gravity of pasteurized milk as indices of added water. D a h l b e r g A. C.), J. Milk and Food Technol., 1955, **18**, № 2, 37—43 (англ.)

Официальный метод обнаружения добавки воды к молоку базируется на определении точки замерзания молока (ТЗ) и вычислении процента добавленной воды, пользуясь простой ф-лой. В качестве стандартной принимается ТЗ —0,550°. Для проверки правильности этой величины были проведены исследования молока в ряде штатов США. Одновременно с ТЗ в молоке определяли сухой обезжиренный остаток (СО) и уд. вес лактоденсиметром. Отклонения ТЗ от среднего в процентах вычисляли по ф-ле: (наблюдаемая ТЗ —0,54) × 100/0,54. Отклонения составляли от +2,4 до —0,9%. При аналогичных вычислениях отклонения СО от среднего (8,62) были в пределах от +3,4 до —2,6%, а уд. в. от +2,2 до —2,5% (на отдельных предприятиях от +3,4 до —4,7%). А. Г.

80069. **Более устойчивая гваяковая реакция для определения высокотемпературной пастеризации молока. Ланг** (Eine über l ngere Zeit haltbare Guajakreaktion zur Prüfung der Milch auf Hocherhitzung. L a n g K a r l), Milchwissenschaft, 1955, **10**, № 4, 128—129 (нем.)

Описана капельная гваяковая р-ция для исследования молока на нагревание. На фильтровальную бумагу № 2040в (6,5 × 6,5 *см*) фирмы Шлейхер и Шюлькапельной пипеткой наносят каплю гваякового реактива. На середину образованного каплей кремового или светло-серого пятна соломинкой наносят каплю исследуемого молока. В присутствии пероксидазы появляется характерное кокардообразное пятно: светлый центр пятна окружен широкой сине-синезеленой полосой, окаймленной кремовой или серой полосой. При отрицательной р-ции на пероксидазу пятно остается окрашенным в кремовый цвет. Проба дает возможность обнаружить добавление к пастеризованному молоку 4—6% сырого молока. При положительной р-ции на пероксидазу интенсивность окраски кокардообразного пятна

ХИМ

сохраняется без изменения минимум 100 дней, при отрицательной р-цин — 150 дней. Е. Ж.

80070. Пастеризованное молоко. Лебланши (Le lait pasteurisé certifié. Quelques propos dictés par l'expérience. Lablanchy André), Rev. gén. froid, 1955, **32**, № 2, 181—187 (франц.)

Практические соображения с экономич. расчетами по организации роз ива молока в бутылки, пастеризации, контроля его качества, распределения и потребления. А. О.

80071. Роль психрофильных бактерий в сохранении качества продажного пастеризованного и гомогенизированного молока. Бойд, Смит, Траут (The role of psychrophilic bacteria in the keeping quality of commercially pasteurized and homogenized milk. Boyd J. C., Smith C. K., Trout G. M.), J. Milk and Food Technol., 1955, **18**, № 2, 32—36 (англ.)

Срок хранения продажного пастеризованного и гомогенизированного молока, определя мый кол-вом психрофильных бактерий (не выше 50 000 в 1 *мл*), длился при 4,4° в июле 11 дней, в сентябре 9,2, в ноябре 10,2 и в декабре 8,2 дня; при 0,55° в ноябре 28 и в декабре 22,5 дня. При определении качества молока по органолептич показателям (не ниже 37 баллов по американскому стандарту) срок хранения при 4,4° длился в июле 18, в сентябре 1.,8, в ноябре 17 и в декабре 12,8 дня и при 0,55° в сентябре 42, в ноябре 31,5 и в декабре 24,5 дня. Качество молока ухудшалось в соответствии с увеличением кол-ва психрофилов, но при 0,55° ухудшение наступало при более низком их содержании. Г. Н.

80072. Разработка метода определения окисленного вкуса молока и молочных продуктов при помощи 2-тиобарбитуровой кислоты. I. Применение метода для определения окисленного вкуса молока и молочных продуктов. Танака, Курива, Икэгами (2-Thio arbituric acid (TBA) 試薬に依る牛乳及び乳製品の脂肪酸化度測定に關する研究 I. 牛乳及び全脂粉乳の脂肪酸化度測定に對する(TBA) 法の適用性について・田中清一,栗田治雄,池上宏),日本畜産學會報. Нихон тикусан гаккайхо, Japan. J. Zootechn., 1955, **26**, № 2, 64—66 (япон.; рез. англ.)

Установлена корреляция интенсивности окраски, развивающейся при добавлении к молоку реактива, содержащего 2-тиобарбитуровую к-ту, с интенсивностью окисленного вкуса в питьевом молоке и цельном сухом молоке. Присутствие Cu усиливало интенсивность окисления молочного жира, особенно велико окисляющее действие H_2O_2, которое возрастало с повышением т-ры. Витамин С не оказывал замедляющего действия на окисление молочного жира. Окисляющее действие солнечных лучей было значительным, зависимость степени окисления от интенсивности освещения выражалась почти прямой линией. Стойкость сухого молока зависела от условий хранения, низкая т-ра обеспечивала лучшую сохранность его. Г. Н.

80073. Определение лактозы в молоке, изменившемся вследствие ферментации лактозы. Условия количественного гидролиза лактозы в сыворотке. Саэнс-Ласкано-Руис (Le dosage du lactose dans les laits altérés par fermentation lactique. Les conditions d'hydrolyse quantitative du lactose dans un lactosérum. Saenz Lascano Ruiz I., m-me), Ann. falsific. et fraudes, 1954, **47**, № 545—546, 167—174 (франц.)

При частичном разложении лактозы в молоке на глюкозу и галактозу определение лактозы методом Бертрана или поляриметрически не дает верных результатов. При внесении поправочных коэфф., найденных по определенной восстановительной способности глюкозы и галактозы или по вращению плоскости поляризации с учетом, что эти гексозы находятся в эквивалентных кол-вах, также не получаются правильные данные. Н. Б.

80074. Исследование способности молока к сычужному свертыванию. Полити (Ricerche sulla coagulazione presamica in rapporto alle proprietà casearie del latte. Politi Isidoro), Ann. sperim. agrar., 1954, **8**, № 3, 929—945 (итал.; рез. англ.)

Изучено сычужное свертывание молока и влияние на него т-ры и добавления молочной к-ты и $CaCl_2$. Значительные различия в способности к сычужному свертыванию разных образцов молока не могут быть объяснены лишь различной конц-ией солей в них, и зависят, вероятно, от различной структуры колл. белковых в-в. Б. А.

80075. Кумыс из коровьего молока, его приготовление и свойства. Дубровская Р., Сб. студ. науч.-исслед. работ. Моск. с.-х. акад. им. К. А. Тимирязева, 1956, № 6, 180—187

Изучалась зависимость накопления спирта от вида дрожжей, их кол-ва и других факторов при приготовлении кумыса из коровьего молока. Установлено, что кол-во вносимых дрожжей должно быть $\geqslant 10$ и $\leqslant 20$ тыс. Качество кумыса и содержание в нем спирта повышались при созревании его в укупоренных бутылках. Применение при изготовлении кумыса шампанских дрожжей, шато-лянгранж, ЛБД и токайских показало, что наибольший процент спирта дают шампанские дрожжи, затем ЛБД и токайские. Винные дрожжи обусловливают характерный винный привкус и приятный аромат кумыса. Кумыс с ЛБД менее ароматен и грубее. Пленчатые дрожжи способствуют накоплению спирта, но разные виды по разному влияют на вкус кумыса. В. Г.

80076. Масло. Нери (Il burro. Neri Antonio), Latte, 1953, **27**, № 2, 87—88; № 3, 143—144; № 4, 203—204; № 5, 271—272; № 6, 331—332; № 7, 379—380; № 8, 435—436; № 9, 499—500; № 10, 559—560; № 11, 613—614; № 12, 681—682, 685; 1954, **28**, № 1, 33—34; № 2, 99—100; № 3, 155—156; № 4, 217—218 (итал.)

Изложены природа и причины прогоркания масла, хим. и микробиологич. методы определения качества масла. Особенное внимание обращено на его фальсификацию. Начало см. Latte, 1952, **26**, № 11, № 12; 1953, **27**, № 1. Н. С.

80077. Физическая структура масла. Часть I. Кинг (The physical structure of butter. Part I. King N.), Dairy Inds, 1955, **20**, № 4, 311—314 (англ.)

Изложение известных теорий распределения в масле составных частей, создающих его физ. структуру. Подробное рассмотрение теории Кинга, базирующейся на наличии в масле двух форм жира: в виде непрерывной фазы, находящейся частично в жидком, частично в кристаллич. состоянии, и в виде жировых шариков. Приведены материалы, демонстрирующие распределение в непрерывной жировой фазе капель воды и жировых шариков, не разрушенных в процессе производства. А. Г.

80078. Масло и сыр в 1953 г. (Канада). Часть I. Результаты оценки качества. Новые усовершенствования. Исследования. Часть II. Фибровые ящики. Промытое и непромытое масло. Неоднородная окраска. Битти (Butter and cheese in 1953. Part I. Grading results — New developments — Research. Part II. Fibre boxes — Washed and unwashed butter — Uneven colour. Beattie D. M.), Canad. Dairy and Ice Cream J., 1954, **33**, № 1, 30—32; № 2, 28—30, 51 (англ.)

80079. Дозревание сыра в межрайонном сырохранилище. Флейшман А., Молоч.пром-сть, 1955, № 2, 13—14

Описан опыт работы межрайонного сырохранилища, организованного при холодильнике Кировоградского треста, куда з-ды отгружают сыр различного возраста, начиная от только что посоленного до полуторамесячного. Принятый сыр раскладывают на стеллажах хранилища по датам выработки, учитывая его состояние; т-ра в камере 12—13°, относительная влажность 87—88%. Сыр регулярно моют и переворачивают. Сыр с трудно наводящейся коркой, пораженной красной слизью, подвергают тепловой обработке водой. Применяется раннее парафинирование (в месячном возрасте). За 10 месяцев 1954 г. 54% сыра, принятого условно первым сортом, благодаря хоро-

шему уходу после хранения оценено высшими сортами. Межрайонные сырохранилища должны быть оборудованы сыромоечной машиной и электропарафинером. Л. К.

80080. **Возможность применения радиологического исследования для установления качества сыра пармезан. Боллини, Читта** (La possibilita'dell'indagine radiologica nell'accertamento delle qualita'del formaggio grana (nota preventiva a contributo della tirografia). Bollini V., Citta D.), Mondo latte, 1954, 8, № 7, 429—432, 435—437 (итал.; рез. франц., англ.)

Исследовалась возможность применения радиологич. метода для определения качеств. показателей сырного теста, в основном его консистенции и гомогенности. Приводится описание метода и фотографии. А. Е.

80081. **Изучение восстановления тетразола молочнокислыми бактериями. II. Связь процесса восстановления красителя с окислительно-восстановительным потенциалом. Лаксминараяна, Ия** (Studies on the reduction of tetrazolium by lactic acid bacteria. Part. II. Oxidation reduction potentials in relation to dye reduction. Laxminarayana H., Iya K. K.), Indian J. Dairy Sci., 1955, 8, № 1, 32—38 (англ.)

См. РЖБиол. 1956, 52777.

80082. **Влияние продолжительности и температуры инкубации на определение психрофильных бактерий в молоке чашечным методом на агаре. Бойд, Смит, Траут** (The effect of the incubation time and temperature on the determination of psychrophilic bacteria in milk by the agar plate method. Boyd J. C., Smith C. K., Trout G. M.), J. Milk and Food Technol., 1954, 17, № 12, 365—368 (англ.)

Количество бактерий в пастеризованном молоке определяли через 7, 10, 15, 20 суток при т-ре инкубации 5 и 10°. Кол-во бактерий при т-ре инкубации 10° в несколько раз превышало число бактерий в том же образце молока при т-ре инкубации 5°. Инкубация при 10° способствовала прорастанию дополнительной группы бактерий, не относившихся к психрофилам и не прораставших при 5°. Подсчет колоний при т-ре инкубации 5° через 7 суток практически невозможен ввиду чрезвычайно малых размеров колоний. А. О.

80083. **О влиянии породы на качество говядины. Даль** (Über den Einfluß der Rasse auf die Qualität von Rindfleisch. Dahl Olle), Fleischwirtschaft, 1956, 8, № 2, 67—69 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Приводятся сравнительные данные боенских показателей и качества мяса двух пород крупного рогатого скота. Исследовалась антрекотная часть быков, волов, коров и телок на содержание воды, депозитного и межмышечного жира. Кроме того, установлены убойный вес, выход мяса и содержание костей. А. Е.

80084. **Качественная оценка мяса свиней, которым скармливался пенициллин. Грау** (Über Versuche zur Qualitätsbeurteilung von Schweinen, die mit Penicillin gefüttert wurden. Grau R.), Fleischwirtschaft, 1956, 8, № 1, 20—23 (нем.; рез. англ. франц., исп.)

Исследовалось влияние пенициллина (П), задаваемого в корм свиньям, на органолептич., хим. и технологич. показатели качества свинины. Установлено, что мясо животных, принимавших П, лучше удерживает сок, чем контрольные образцы; содержание воды в нем меньше, а белковых в-в больше. Вкус консервированной ветчины, приготовленной из подопытной свинины, лучше, чем из контрольной. Желеобразование и содержание соли в консервированной ветчине находятся, по-видимому, в связи с сокоудерживающей способностью мускулатуры. Содержание жира во всех жировых тканях оказалось выше у свиней, которым давали П, что соответствовало и органолептич. оценке соотношения мяса и жира. А. Е.

80085. **Влияние антибиотиков, добавляемых в корм животным, на качество мяса. Грау** (Die Beeinflussung der Fleischqualität durch Antibioticafütterung. Grau R.), Fleischwirtschaft, 1956, 8, № 2, 73—75 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Описаны опыты с добавлением в корма ауреомицина (препаратов аурофака и бифосфорала) и пенициллина при откорме свиней. В мясе откормленных животных определяли содержание воды, жира, белковых в-в, pH и свободной воды (по Кульмбаху). Установлено, что добавление в корм антибиотиков увеличивает отложение жира и понижает содержание воды в мясе. Несколько снижается и содержание белковых в-в. Содержание свободной воды в одном случае увеличилось, в других уменьшилось. Отмечено незначительное улучшение качества консервов из ветчины, приготовленных из подопытных животных. Значительного изменения в качестве мяса при скармливании свиньям антибиотиков в общем не установлено. А. Е.

80086. **Влияние пастбищного и стойлового откорма животных на водосвязывающую способность мяса. Похья, Нииниваара** (Der Einfluß von Weide- und Stallfütterung auf das Waserbindungsvermögen des Fleisches. Pohja M.S., Niinivaara F. P.), Fleischwirtschaft, 1956, 8, № 1, 19—20 (нем.)

Изоэлектрическая точка белковых в-в мяса находится при пастбищном кормлении животных в области pH 5,1—5,5, а при кормлении в стойле в области pH 4,8—5,1. Сдвиг изоэлектрич. точки влияет на водосвязывающую способность мяса, которая, как показали исследования, понижается при пастбищном содержании животных и повышается при содержании их в стойлах. А. Е.

80087. **Об улучшении естественного цвета мяса никотиновой или аскорбиновой кислотами. Масс** (In welcher Weise verbessern Nicotinsäure und/oder Ascorbinsäure die natürliche Fleischfarbe? Maaß Heinrich), Dtsch. Lebensmitt.-Rundschau, 1955, 51, № 1, 23—25 (нем.)

Для предупреждения изменения цвета мяса и мясного фарша при хранении вследствие окисления миоглобина и гемоглобина до метмиоглобина и метгемоглобина применяют обработку его никотиновой (I) или аскорбиновой (II) к-тами или их смесью. Хорошие результаты получены при добавлении 0,3 *г* I или 0,05 *г* II к 450 *г* мяса; при употреблении смеси этих к-т исходят из указанных кол-в. Для измельченного мяса процесс диффузии длится несколько часов, при обработке кусков мяса требуется несколько дней. Пример: свежее говяжье мясо пропускают через мясорубку. С 450 *г* фарша смешивают 0,3 *г* I и 0,05 *г* II. Для сравнения из обработанного и необработанного к-тами фарша формуют плитки (7,5 × 7,5 × 2,0 *см*), которые завертывают в бумагу и оставляют для диффузии к-т на 4 часа при 4,5°, а затем замораживают их при —19°. На следующее утро после обработки плитка фарша будет иметь светло-красный цвет как снаружи, так и внутри, а необработанная будет с поверхности темно-красной, а внутри темно-пурпуровой. А. Е.

80088. **Влияние минеральных веществ мяса на его качество. Значение кальция, магния и цинка для водосвязывающей способности и цвета мяса. Гамм** (Fleischmineralien und Fleischqualität. Calcium, Magnesium und Zink und ihre Bedeutung für Wasserbindung und Farbe des Fleisches. Hamm Reiner), Fleischwirtschaft, 1956, 8, № 5, 266—271 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Рассмотрены данные о содержании в мясе K, N, Mg, Ca, Zn и Fe и их связи с белковыми в-вами мускулов. Определение Ca, Mg, Zn и Fe в мышечной ткани установило влияние сезонных кормов на минер. состав мяса. На основе современных методов определения прочности связей поливалентных катионов в мускульной ткани с применением ионообменников показано, что в белковых в-вах, образующих мышечные волокна, а также находящихся в водорастворенном состоянии, ионы располагаются в следующий возрастающий ряд по прочности их связей с белком Mg<Zn<Ca<Fe. Показано также, что содержащиеся

XUM

в мясе Ca и Zn (но не Mg) понижают его гидратацию; после удаления их из мышечной ткани ионообменниками связывание воды мясом значительно повышается. Fe не поддается ионообмену вследствие прочной связи в миоглобине. На мясо, из которого удаляют ионообменниками Mg, Ca и Zn, фосфаты не оказывают более значительного гидратизирующего действия, как на контрольное мясо. Ионообмен не вызывает заметного изменения в общем заряде белковых в-в мяса. При высоком pH (6,5—7) связь ионов в мясе значительно прочнее, чем при низком pH (5,5), при котором ионообмен не оказывает влияния на связывание мясом воды. Это объясняется изоэлектрич. состоянием белковых в-в мускула. Оксимиоглобин мяса, обработанного ионообменниками, окисляется в метмиоглобин медленнее, чем контрольные образцы. Возможно влияние ферментативной системы — сукцинодегидразы. С увеличением времени обработки ионообменниками связь ионов слабеет как в структурных, так и в водорастворенных белках мышечной ткани. Денатурирование мяса при нагревании имеет такое же действие. Исследована также зависимость экстрагированных водой из структурного белка мышц Mg, Ca, Zn и Fe от кол-ва воды, pH, времени обработки. Сравнением опытами на моделях показано, что в мясе, обработанном ионообменниками, Mg находится в ионизированном или в очень слабо ионизирующемся состоянии, Ca и Zn, напротив, относительно прочно связаны с белком (но не с фосфатами). Еще прочнее связано Fe в миоглобине. А. Е.

80089. Методы определения свежести мяса и жира птицы. Щенников С. Т., Петровская Е. А., Кустова Л. И., Красницкая К. М., Тр. Всес. н.-и. ин-та птицепром-сти, 1956, **6**, 57—72

Исследовалась применимость хим.-бактериологич. методов определения степени свежести мяса животных к анализу битой птицы. При сопоставлении результатов органолептич. оценки и качест. р-ций установлено отсутствие полного совпадения, особенно в образцах птицы подозрительной свежести. Рекомендуется при оценке степени свежести мяса и жира птицы пользоваться одновременно: 1) органолептич. исследованием; 2) бактериоскопич. анализом; 3) р-цией на аммиак (по Несслеру); 4) р-цией на пероксидазу с бензидином; 5) определением кислотного числа в жире; 6) определением перекисного числа в жире. Бактериологич. исследование проводить по методике ГОСТ 7269—54 с соответствующими изменениями в части отбора образцов для исследования. А. Е.

80090. Электрические характеристики мясопродуктов при обработке их в переменном поле высокой частоты. Телишевский Б., Шишкина Н., Мясная индустрия СССР, 1956, № 3, 13—14

Определялись величины диэлектрич. проницаемости мяса говяжьего (соленого и несоленого), шпига (соленого и несоленого), трех видов колбасных фаршей и свиной шкурки на четырех частотах: 300—470 *кгц*; 1,5 *кгц*; 3,4—4 *Мгц*; 10—12 *Мгц*. Измерение производили при 20°. Кроме того, проверена селективность повышения т-ры шпига и мяса при более высоких частотах (50 *Мгц*). Установлено, что диэлектрич. проницаемость мясопродуктов при прочих равных условиях зависит от содержания в них влаги. Нагревание шпига в высокочастотном поле происходит более интенсивно, чем нагревание мышечной ткани. А. Е.

80091. Электрокопчение по методу Н. Е. Федорова и И. А. Рогова и хранение мясных и рыбных продуктов. Федоров Н. Е., Рогов И. А., Тр. Моск. технол. ин-та мяс. и молоч. пром-сти, 1956, № 6, 23—34

Предложен новый метод копчения пищевых продуктов в электрич. поле высокого напряжения. Продукт помещают между двумя разноименными электродами, из которых один соединен с источником постоянного тока высокого напряжения (10—60 *квт*), а другой заземлен; в это же пространство подают коптильный дым. На коронирующем электроде образуется тихий разряд, ионизирующий компоненты дыма и направляющий их на продукт, находящийся между электродами, вызывая диффузию компонентов дыма в толщу продукта. Озонирование воздуха, сопутствующее электроразрядам, способствует стерилизации поверхности продукта. Устройство в межэлектродном пространстве движущегося конвейера создает условия для непрерывного действия установки и поточности произ-ва. Проведенными опытами копчения и последующего хранения мясных (колбасы, окорока, солонина, свежее мясо) и рыбных (сельдь, треска) продуктов установлено: 1) сокращение времени копчения до 30 сек. — 2,5 мин. в зависимости от вида продукта и густоты дыма; 2) продукты, копченные указанным способом, оказались хорошей консистенции (сочные, нежные) с запахом и вкусом, свойственным копченостям; более стойкими при хранении, чем продукты обычного копчения. Отмечена экономич. эффективность электрокопчения (сокращение сроков копчения, расхода энергии и топлива, производственной площади, увеличение выхода копченостей), а также возможность выработки новых продуктов: малосольных мясных копченостей и копченого свежего мяса. А. Е.

80092. О повышении водосвязывающей способности колбас добавлением веществ, неспособных к набуханию. Зедльмейер, Коттер, Грубер, Шмидхофер (Über die Erhöhung der Wasserbindefähigkeit des Wurstgutes durch selbst nicht quellfähige Stoffe. Sedlmeier H., Kotter L., Gruber R., Schmidhofer Th.), Lebensmitteltierarzt, 1954, **5**, № 1, 9—11; № 2, 17—23 (нем.)

Исследовалось влияние различных оболочек и величины давления при шприцовке колбас на водосвязывающую способность вареных колбас, а также потери в весе последних с различными добавками к фаршу (фосфатов, цитратов, тартратов, обезжиренного молочного порошка и сухой кровяной плазмы) при хранении в течение 132 час. Установлено, что водосвязывающая способность колбас может быть значительно повышена добавлением в фарш в-в, которые сами по себе не набухают (фосфатов, цитратов и тартратов). Приводится подробный обзор литературы. Библ. 59 назв. А. Е.

80093. Содержание жира в полукопченых колбасах и его оценка. Грау (Der Fettgehalt der Mettwurst und seine Bewertung. Grau R.), Fleischwirtschaft, 1956, **8**, № 2, 61—63 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Химический анализ и органолептич. пробы 110 образцов полукопченых колбас из различных городов ФРГ показали, что при вкусовой оценке нельзя ограничиваться только содержанием жира. В двух образцах колбас, с одинаковым содержанием жира, в одном случае может преобладать вкус мяса, в другом сала. Содержание жира в отдельных сортах колбас определяет их вкусовые особенности, так же как и вид жира. Говяжий жир в кол-ве >5% сильно ухудшает вкус колбас. Для полукопченых колбас можно считать нормальным содержание жира в кол-ве 40—60%, при котором лучше всего выражены их вкусовые качества. А. Е.

80094. Разложение фарша сыровяленых колбас с сильным газообразованием вследствие неправильного копчения. Вальц (Kernzersetzung in Rohwurst mit starker Gasbildung infolge unsachgemäßer Abräucherung. Walz E.), Lebensmitteltierarzt, 1954, **5**, № 19/20, 222—223 (нем.)

См. РЖХим, 1956, 49280.

80095. К дискуссии о «сырой колбасе для жарения» на рынках. Нидерезэ (Zur Diskussion «frische Bratwurst» auf Wochenmärkten. Niederehe H.), Arch. Lebensmittelhyg., 1956, **7**, № 7—8, 83—84 (нем.)

Обсуждается вопрос о допустимости продажи на рынке колбас, приготовленных из сырого рубленого мяса с пряностями, предназначенных для жарения. Автор ссылается на свою, ранее опубликованную, статью (Lebensmitteltierarzt, 1951, **2**, 165) и отклики на нее в печати. А. Е.

XUM

80096. О допустимости применения и определении фосфатов в вареных колбасах. Венкер (Über rechtliche und analytische Fragen bei Fremdphosphaten in Brühwürsten. Wenker K.), Dtsch. Lebensmitt.-Rundschau, 1956, **52**, № 6, 134—139 (нем.)

Указывается на необходимость ограничения или запрещения полифосфатных препаратов в колбасном произ-ве, поскольку они являются чуждыми организму в-вами и снижают качество колбас, повышая возможность введения в фарш лишнего кол-ва воды и жира. При аналитич. определении фосфатов, добавленных к колбасе, следует в каждом случае учитывать содержание фосфора белковых в-в фарша (по белкам кровяной плазмы). При установлении излишнего кол-ва P_2O_5 проверяют, нет ли добавления к колбасе мозгов, определяя дополнительно содержание P в липоидной фракции, осаждаемой ацетоном. А. Е.

80097. Роль микроорганизмов в созревании сырокопченых колбас. Коретти (Rohwurstkeime und Wurstreifung. Coretti K.), Fleischwirtschaft, 1956, **8**, № 5, 260—261 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Постоянно обнаруживаемые в сырокопченых колбасах жизнеспособные микроорганизмы имеют большое значение для ферментативного расщепления углеводов, жиров и белков, в результате которого происходит покраснение фарша, окисление и образование вкусовых в-в, хим. природа которых еще мало изучена. Указывается на необходимость более детального исследования участия микроорганизмов в созревании колбас для возможного применения чистых культур в колбасном производстве. А. Е.

80098. Об обсемененности микроорганизмами пряностей, применяемых в колбасном производстве. Вальц (Ein eindrucksvolles Beispiel von Verkeimung (Bazillen- und Schimmelpilzbehaftung) in der Fleischwirtschaft verwendeter Gewürze. Walz E.). Arch. Lebensmittelhyg., 1956, **7**, № 11—12. 138—143 (нем.)

Сообщается о результатах микробиологич. анализа различных образцов зернового перца, горчицы и тмина, отобранных с колбасного произ-ва. Обнаружены спорообразующие аэробные и анаэробные бациллы и плесневые грибки. Отмечена опасность для качества колбас сильного обсеменения микробами пряностей. А. Е.

80099. Желатина и качество консервов из ветчины. Спанзаро (Gélatine et qualité des jambons en boites. Spanzaro F.), Rev. conserve France et Union, 1955, **10**, № 2, 81—84 (франц.)

Подробно изложены результаты исследования Козевской (Kosewska, Przem. Rolnyi Spozywczy, 1953, № 10) о влиянии желатины на высушивание и изменение окраски поверхности кусков ветчины, консервированной в банках. Оспаривается предлагаемое Козевской предварительное набухание желатины, поскольку она добавляется в консервы для поглощения воды, выделяемой ветчиной при стерилизации. В случаях повышенного содержания и выделения воды при нагревании ветчины возможно разжижение предварительно набухшей желатины без образования желе. А. Е.

80100. Изменение цвета мясопродуктов от добавки желатины. Лейстнер (Verfärbung von Fleischwaren nach Gelatinezusatz. Leistner L.), Fleischwirtschaft, 1956, **8**, № 3, 118 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

При добавлении желатины к вареной ветчине и другим мясопродуктам для получения желе наблюдалось исчезновение красного и появление серо-зеленоватого цвета. Исследованием данной желатины установлено присутствие в ней перекисей, определяемых различными методами. А. Е.

80101. Изучение химизма обесцвечивания пигмента в консервированном мясе. Драудт, Детеридж (Studies on the chemistry of cured meat pigment fading. Draudt H. N., Deatherage F. E.), Food Res., 1956, **21**, № 1, 122—132 (англ.)

Исследованием влияния кислорода и света на денатурированный нагреванием пигмент (П) соленого мяса установлено, что в присутствии видимого света и воздуха или только воздуха по крайней мере часть NO, содержащаяся в П, окисляется далее, образуя ионы нитрита и нитрата. NO может быть выделена из пигмента в газообразном состоянии как NO или NO_2. При окислении гемахрома на воздухе или при сильном освещении происходит выделение газа, поглощаемого KOH (предположительно CO_2). Адсорбция кислорода приводит к потере пигментом NO и окислению гемахрома. При смешивании с жирными к-тами наблюдается потемнение П. Высказано предположение, что изменение цвета солонины вызывается окислением гемахрома. Рассмотрены возможные причины потери NO, имеющие практич. значение для предупреждения обесцвечивания солонины. А. Е.

80102. Анаэробы в мясоконсервном производстве. Лейстнер (Die Anaeroben im Fleisch verarbeitenden Betrieb. Leistner L.), Fleischwirtschaft, 1956, **8**, № 5, 255—256 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Для установления видов *Clostridium*, имеющих значение в произ-ве мясных консервов, проведено бактериологич. изучение большого кол-ва бомбажных банок консервированной ветчины, вздувшихся при термостатной выдержке. Примерно в 60% банок установлено присутствие *Clostridium perfringens*; *Cl. sporogenes* встречался относительно редко. Из сопутствующих микробов примерно в 60% банок найдены диплострептококки и в 45%— факультативно анаэробные бациллы. Открытие микрококков или *Bact. coli* свидетельствовало о недостаточной стерилизации консервов. При подсчете установлено большое кол-во вегетативных форм анаэробов и очень незначительное число их спор. Отсюда делается вывод, что кол-во анаэробных видов на произ-ве мясных консервов ограничено, а поэтому бактериологич. контроль произ-ва должен быть дифференцирован в отношении анаэробов. А. Е.

80103. Газообразующие мезофильные *Clostridia* в консервированном мясе и техника их определения. Бютьо, Беренс (Gas-producing mesophilic Clostridia in canned meats, with improved techniques for their identification. Buttiaux R., Beerens H.), J. Appl. Bacteriol., 1955, **18**, № 3, 581—590 (англ.)

Изучено поведение газообразующих *Clostridia* в среде, близкой по своему составу к консервированному мясу, названной «микро-ветчиной» и состоящей из желатины, мяса, нитратов, железа, глюкозы и томатного экстракта. Подробно описана техника определения *Clostridia* и результаты исследования влияния различных конц-ий поваренной соли (0,5—7%) и нитрата натрия (0,1—2,5%) на рост семи видов *Clostridia* и газообразование в компонентах «микро-ветчины». Отмечено, что некоторые культуры *Cl. perfringens* оказались неспособными к газообразованию при конц-иях, применяемых при посоле мяса, в тех же условиях *Cl. histolyticum* продуцировал много газа. А. Е.

80104. Значение банок из белой жести для мясоконсервного производства. Неринг (Die Weissblechdose in der Fleischwirtschaft. Nehring Eduard), Fleischwirtschaft, 1956, **8**, № 3, 107—108, 129 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Из 224 800 *т* белой жести в 1954 г. израсходовано пищевой пром-стью ФРГ 171 800 *т*, в том числе на произ-во мясных консервов 14 300 *т*; последнее непрерывно растет в связи с экспортом консервированной ветчины, повышением спроса на консервы из сосисок и паштетов. В ФРГ вырабатывают белую жесть горячего лужения с содержанием олова с двух сторон листа 25—40 *г* на *м*². При изготовлении консервов из соленого мяса необходимо учитывать корродирующее действие нитратов и нитритов, а также ржавление наружной поверхности банок вследствие конденсации воды при колебаниях т-ры. Лакировка внут-

ренней поверхности банок должна быть прочной, без пор и устойчивой к действию консервированного продукта. А. Е.

80105. Сравнительная проверка методов оценки качества яиц. Харнс, Саутер, Мак-Ларен, Стейделман (A comparison of several methods for evaluation of quality in eggs. Harns Vivian J., Sauter E. A., McLaren Barbara A., Stadelman W. J.), Poultry Sci., 1954, **33**, № 5, 1022—1028 (англ.)

Свежие яйца высокого качества, разделенные на 4 партии, хранили: 1) 7 недель при 22° и относительной влажности воздуха 65%; 2) 6 месяцев в холодильнике при 0°; 3) то же после обработки вазелином; 4) 1 неделю при 12,8°, затем обрабатывали вазелином и 6 месяцев хранили при 0°. В процессе хранения определяли белковый индекс, цвет и индекс желтка, pH белка. Кроме того были проведены опытные выпечки меренг и драчены, варка яиц и взбивание белков. Полученные результаты показали, что изменения белкового индекса совпали с изменением других показателей, за исключением цвета яичного желтка. Различные способы оценки качества яиц соответствовали результатам оценки качества меренг и драчены. Вкусовая оценка вареных яиц совпадала с физ. показателями их качества. Пенообразование белка в условиях опыта не было показательным для оценки качества яиц. А. Е.

80106. Испытание лакированного целлофана для упаковки сухих яичных продуктов. Панкова Ф. И., Минакова Т. Ф., Тр. Всес. н.-и. ин-та птицепромсти, 1956, **6**, 34—42

Сравнительными опытами хранения порошков из цельных яиц, яичного желтка и яичного белка, упакованных различным способом с применением внутренней прокладки из подпергамента (П) и лакированного целлофана (Ц), установлено, что при повышенной относительной влажности воздуха качество сухих яичных продуктов при месячном хранении сохранилось лучше в упаковке с прокладкой из Ц. Хранение при повышенной т-ре (37°) ухудшало (2—3 месяца) качеств. показатели, особенно цельного яичного порошка и порошка из яичного желтка, независимо от вида тары и способа их упаковки. При ± 2° (в холодильной камере) все образцы порошка мало изменились за 6 месяцев хранения. При хранении при — 20° в течение 4 месяцев образцы, упакованные в Ц, изменились менее, чем упакованные в П. Влажность образцов, упакованных в Ц, почти не изменялась в процессе хранения. а в упаковке в П изменялась в зависимости от относительной влажности воздуха. А. Е.

80107. Новые данные о действии бактерицидных веществ, добавляемых ко льду при хранении свежей рыбы. Партман (Neuere Ergebnisse zur Wirksamkeit von bactericiden Zusätzen für die Fischbeeisung. Partmann W.), Fette und Seifen, 1954, **56**, № 7, 505—512 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Наиболее активным антисептиком является формальдегид в конц-ии 0,01% и некоторые сульфамидные препараты; рекомендация их для практич. целей требует глубокой фармакологич. проверки. Четвертичные аммониевые основания оказались мало эффективными. Трипафлавин (0,005%) и выделяющий хлор препарат «галазон» вызывали изменение внешнего вида рыбы. Рекомендуется добавление Na-нитрита в конц-ии 0,02%. В. М.

80108. Содержание окиси триметиламина в морской рыбе. Венкатараман, Чари (Trimethylamine oxide content of marine fishes. Venkataraman R., Chari S. T.), Indian J. Fish., 1955, **2**, № 1, 37-40 (англ.)

Изучено содержание окиси триметиламина (ОТ) в морской рыбе, выловленной вблизи Калькутты. Приведены данные содержания ОТ в 21 виде рыб. (159,6 и 202 *мг* % на сухое в-во). Наибольшее кол-во ОТ обнаружено в мышцах ската и акулы, наименьшее (17,8 *мг* %)— в Arius dissumieri. Г. Н.

80109. Изучение процесса порчи водных промысловых. XI. Действие антисептиков на мышечную ткань рыбы. Симидзу, Кирияма (水産物の腐敗に關する研究. XI. 防腐試藥の効果について. 清水亘, 桐山圭文), 日本水產學會誌, Нихон суйсан гаккайси, Bull. Japan. Soc. Scient. Fisheries, 1954, **20**, № 1, 33—35 (япон.; рез. англ.)

Установлено, что толуол, хлороформ и тимол (каждый в отдельности) оказывают незначительное антисептич. действие в отношении мяса рыбы. Более эффективное действие оказывает тимол, смешанный с толуолом или хлороформом. Часть X см. РЖХим, 1956, 76826. В. Г.

80110. Морозильный аппарат с вертикальными плитами для замораживания целой рыбы. Юл, Эдди (A vertical plate freezer for whole fish. Yule P. A., Eddie G. C.), Mod. Refrig., 1953, lvi, № 669, 44-1444 (англ.)

80111. О режиме подсушки и бланшировки рыбы при изготовлении консервов типа сардин из салаки и кильки. Пожогина П. М., Рыб. х-во, 1956, № 3, 30—32

Подтверждено, что при необходимости частичной подсушки рыбы (остаточная влажность 55—65%) целесообразнее применять краткое воздействие высоких т-р, чем ступенчатое, как это принято в пром-сти. Рекомендовано применение т-ры 110—120° в начале процесса сушки при относительной влажности среды в 5—7%, скорости движения воздуха 2,5—5 *м/сек* и при загрузке рыбы на рейках на расстоянии 15—20 *мм* друг от друга и 30—40 *мм* между рядами. При этом время сушки резко сокращается, мясо рыбы в консервах приобретает нежную сочную консистенцию, водн. отстой невелик. Для сохранения кожного покрова сушеной рыбы в местах соприкосновения с соседними рыбами в консервах следует применять бланшировку в масле для весенней салаки при 105—110°, для осенней салаки при 95—100° в течение 5 мин. При бланшировке рыба теряет 2—6% воды и впитывает 3—4% масла. В. Г.

80112. Способ предохранения рыбопродуктов от порчи, вызываемой окислением жира. I. Применение антиоксидантов для сохранения солено-сушеной макрелещуки. Саруя, Тояма, Андо (水產物の油燒防止に關する研究 I. 鹽乾サンマに對する酸化防止劑の適用に就いて. 猿谷九萬, 外山健三, 安藤一夫), 日本水產學會誌. Нихон суйсан гаккайси, Bull. Japan Soc. Scient. Fisheries, 1954, **20**, № 1, 58—65 (япон.; рез. англ.)

Изучено действие следующих антиоксидантов с добавлением и без добавления синергистов: бутилоксианизол (**I**); смесь бутилоксианизола (67%), пропилгаллата (20%) и лимонной к-ты (13%) (**II**); нордигидрогвайаретовая к-та (**III**); смесь нордигидрогвайаретовой (75%) и лимонной к-ты (25%) (**IV**); этилпротокатехат (**V**); аскорбиновая к-та (**VI**), древесная смола (Pix liquida) (ДС). Дефростированные пробы рыбы выдерживали в рассоле с антиоксидантов 16 час., сушили на воздухе при естественном освещении, завертывали в бумагу и хранили при ~ 20°. Лучшие результаты получены при введении в 12%-ный р-р NaCl для посола рыбы следующих кол-в антиоксидантов (в %): **I** 0,010, **II** 0,010; **III** 0,025; **IV** 0,025; **V** 0,025; **VI** 0,0.0. ДС 0,005—0,010. При этих дозировках рыба не приобретала постороннего запаха. Добавление синергистов усиливало действие антиоксидантов. Г. Н.

80113. Углекислотное хранение некоторых рыбопродуктов. Габриэльянц М. А., Сб. науч. работ. Моск. ин-та нар. х-ва, 1956, № 8, 140—147

Проведено опытное хранение копченой рыбы в герметич. контейнерах, оборудованных для впуска и выпуска CO_2, при различных конц-иях CO_2 и т-рах (0—3, 10 и 20°). Установлено, что сроки хранения рыбы горячего копчения, копченого балыка из усача, вареной и жареной рыбы при конц-ии CO_2 30—60% увеличиваются в 2 раза. Хранение в CO_2 уменьшает скорость накопления жирных к-т и перекисей в жире копченого балыка почти вдвое по сравнению с хранением в воздухе. Общее кол-во к-т и переки-

ХИМ

сей в жире тем меньше, чем выше конц-ия CO_2 в атмосфере и ниже температура. В. Г.

80114. Содержание соли в лососевых консервах, приготовленных из рыбы, замороженной в рассоле. Мияути, Хирдт (Salt content of salmon canned from brine-frozen fish. Miyauchi D. T., Heerdt M. Jr), Commerc. Fisheries Rev., 1954, **16**, № 1, 8—10 (англ.)

Исследовалось влияние различных способов хранения и размораживания нерки, замороженной в рассоле, на содержание в ней соли при консервировании. Показано, что кол-во соли в рыбе при сухом хранении и последующем размораживании в проточной или стоячей воде или на воздухе, не превышало обычных норм (1,6%). В рыбе, замороженной в рассоле и хранившейся в нем две недели при —15°, а затем оттаянной в проточной воде, кол-во соли ⩽0,5%. В этом случае следует добавлять при изготовлении из нее консервов 50—80% соли, положенной по раскладке. А. Е.

80115. Изучение сохранности рыбопродуктов типа паштетов. I. Химическое определение качества рыбопродуктов. II. Определение летучих кислот в рыбопродуктах методом хроматографии на бумаге. Утияма, Йокояма (ぬり製品の保蔵の研究 I ぬり製品の腐敗判定について. II. ぬり製品の腐敗に伴う揮發酸のペーパークロマトグラフによる検出について. 内山均, 横山和吉), 日本水產學會誌. Ниппон суйсан гаккайси, Bull. Japan. Soc. Scient. Fisheries, 1953, **18**, № 12, 51—59, 60—64 (япон.; рез. англ.)

1. Исследована возможность оценки качества рыбопродуктов типа паштетов по хим. показателям (титруемая кислотность, pH и азот летучих оснований). Установлено, что буферность вытяжек из рыбопродуктов, обусловленная присутствием растворимого белка, непостоянна, поэтому истинную кислотность определить невозможно. Значение pH может оставаться неизменным при разложении продукта. Содержание азота летучих оснований варьирует в зависимости от вида рыбы. Таким образом, по этим показателям нельзя судить о свежести продукта. В процессе разложения рыбопродуктов возрастает содержание летучих к-т и этот показатель может быть использован для оценки качества продукта.

II. Исследована возможность колич. определения летучих к-т в рыбопродуктах типа паштетов (из акулы), содержащих сахар и крахмал, методом хроматографии на бумаге с применением гидроксамата. Перед началом порчи обнаружена только уксусная к-та. В процессе разложения продукта, кроме уксусной, были обнаружены пропионовая, масляная и муравьиная к-ты, причем преобладала уксусная к-та. В продукте, изготовленном из рыбы пониженной свежести, все эти к-ты обнаружены даже на такой стадии, когда не наблюдалось заметной его порчи. В этом случае присутствие летучих к-т не может служить критерием свежести продукта. Г. Н.

80116. Изучение возможности полной утилизации рыбы. I. Производство рыбной пасты I. Такэй, Кавата, Хино, Такахаси (魚體完全利用し關する研究. I. フイツシユペーストの製造. 1. 竹井俊郎. 川田弘. 日野篤夫, 高橋喬), 日本水產學會誌, Нихон суйсан гаккайси, Bull. Japan. Soc. Scient. Fisheries, 1955, **20**, № 9, 797—800 (япон.; рез. англ.)

Изучены условия утилизации рыбы путем самопереваривания. Рыбу размягчали самоперевариванием при 50°, после чего центрифугированием выделяли кости, жир, неподдающееся самоперевариванию мясо и азотсодержащую жидкость. Разработаны основы технологии произ-ва рыбной пасты из не поддающегося самоперевариванию мяса рыбы. Г. Н.

80117. Опыт работы Калининградского цеха белкового препарата. Вайнберг В. М., Швабская Н. А., Рыб. х-во, 1954, № 7, 18—22

Описаны результаты 4-месячной опытной работы цеха белкового препарата проектной производительностью 100 *кг* в сутки. Указана необходимость улучшения технологии произ-ва для обеспечения большей однородности выпускаемой продукции по всем хим. показателям, в том числе по зольности и пенообразованию. Л. К.

80118. Состав rooibos-чая. Кутзе, Мерве, Бюргер (The composition of rooibos-tea. Coetzee W. H. K., Merwe H. C. van der, Burger I. J.), Farming S. Africa, 1953, **28**, № 324, 95—99, 106 (англ.)

Описана технология приготовления rooibos-чая из дикорастущего кустарника, произрастающего в Южной Африке. Приведены результаты определения дубильных в-в, экстрактивности, белкового азота и pH водн. настоев различных образцов чая. Указано, что оценка качества чая не может быть осуществлена на основании хим. анализа. М. З.

80119. Кофеинсодержащие вкусовые средства. Линднер (Koffeinhaltige Genussmittel. Lindner M. W.), Planta med., 1956, **4**, № 3, 80—88 (нем.)

Подробное описание растительных вкусовых продуктов, содержащих кофеин: кофе, чая, орехов-кола, листьев мате (история их применения, распространение, хим. состав, физиологич. действие и применение в медицине). А. Е.

80120. О табаке и его вредности. Часть I. Клоппе (Über Tabak und Tabakgefahren. I. Teil. Kloppe Wolfgang), Ärztl. Wochenschr., 1954, **9**, № 43, 1013—1016 (нем.)

Изложена история открытия и применения табака для курения, хим. состав его и изменения при ферментации, состав табачного дыма и физиологич. действие никотина, возможность снижения вредного влияния табака путем спец. обработки и применения фильтров. Г. Д.

80121. Хлорогеновая и кофейная кислоты в отдельных стандартных сортах табаков США 12-го типа. Уилкинсон, Филлипс, Бейкот (Chlorogenic and caffeic acids in certain standard grades of U. S. type 12 tobacco. Wilkinson Frank B., Phillips Max, Bacot Aubrey M.), Chemists, 1954, **37**, № 4, 1004—1012 (англ.)

Дан обзор литературы и описаны примененные способы анализов для определения содержания в табаках хлорогеновой и кофейной к-т по методике Слотта и Нейсера. Приведены результаты анализов 21 образца пяти групп табака двенадцатого типа, выращенного в Северной Каролине, трубо-огневой сушки, которые показали, что имеется выраженная зависимость между содержанием хлорогеновой и кофейной к-т и группой, согласно которой классифицируются табаки по федеральной сортовой системе. Содержание в отдельных образцах табака хлорогеновой к-ты колеблется в пределах 7,74—2,31%, а кофейной к-ты 1,02—0,2%. Чем выше качественная группа табака, тем больше в табаке содержание хлорогеновой и кофейной к-т. Г. Д.

80122. О повышении выходов никотина и лимонной кислоты из табака. Эгри, Олтваньи (Kapadohánnyal végzett kísérletek a holdankénti nikotin — és citromsavhozam növelésére. Egri László, Oltványi Ferenc), Élelm. ipar., 1954, **8**, № 10, 304—308 (венг.)

Рассматривается зависимость выходов никотина и лимонной к-ты с 1 *га* от способа обработки табака. Г. Ю.

80123. О вязкости белого соуса, получаемого в производственных условиях. Лонгре (Viscosity of white sauces prepared in quantity. Longrée Karla), J. Amer. Diet. Assoc., 1953, **29**, № 10, 997—1003 (англ.)

Описаны различные методы произ-ва белого соуса, используемого в качестве основы для приготовления салатов, супов-пюре, подливок и соусов. Установлено, что пшеничная мука мягкого помола имеет большую способность к загустеванию, чем другие сорта пшеничной муки.

Описан метод применения сухого молока для приготовления белого соуса. Д. С.

80124. **Противоокислительные свойства пряностей, применяемых в пищевой промышленности. Чипаулт, Мидзуно, Лундберг** (The antioxidant properties of spices in foods. Chipault J. R., Mizuno G. R., Lundberg W. O.), Food Technol., 1956, 10, № 5, 209—211 (англ.)

Исследовано противоокислительное действие (ПОД) 17 видов пряностей в фарше из свинины (40% влаги и 50% жира) в двух сортах майонеза и во французской приправе. Ямайский перец, гвоздика, шалфей, орегано, розмарин и тимьян повысили стабильность всех жировых продуктов, в которых их испытывали, хотя степень их ПОД изменялась в зависимости от последних. В отношении лярда особенно эффективными оказались шалфей и розмарин. Гвоздика показала сильное ПОД в образцах жиро-водной эмульсии и в свином фарше, орегано — в майонезе и французской приправе. А. Е.

80125. **Значение свинцового числа для оценки качества ванили. Бродрик** (Lead number and vanilla quality. Broderick James J.), Coffee and Tea Inds, 1954, 77, № 3, 57—58 (англ.)

Определение свинцового числа (СЧ), представляющего кол-во Pb, осажденного из р-ра ацетата свинца, в данном случае экстрактами (с помощью различных р-рителей) ванили, было применено в анализах мексиканской и таитянской ванили. Найдено, что для смол мексиканской ванили СЧ составляет 18,1% общего СЧ, для таитянской — 13,6%. По мнению автора, это отношение представляет интерес для оценки ванили, поскольку оно характеризует ее цвет — один из важных показателей ее качества. См. также РЖХим, 1955, 20311. А. Е.

80126. **О применении химических веществ для улучшения вкуса пищевых продуктов. Часть II. Яновский** (Chemical edditives, flavors and logic. Part II. Janovsky Harold L.), Coffee and Tea Inds., 1955, 78, № 10, 159 (англ.)

Соображения о применении вкусовых в-в с точки зрения их возможной токсичности. Часть I см. РЖХим, 1956, 49320. А. Е.

80127. **Выделение и разделение синтетических красителей из пищевых продуктов. Грейхен, Склар, Эттельштейн, Фриман** (Isolation and separation of coal-tar colors in foods. Graichen Charles, Sclar Rachel N., Ettelstein Nathan, Freeman Kenneth A.), J. Assoc. Offic. Agric. Chemists, 1955, 38, № 3, 792—796 (англ.)

Предлагаются следующие схемы анализа красителей: 1) В пищевых продуктах, содержащих растворимые в воде красители, образец растворяют или диспергируют в воде и добавляют при помешивании NaCl до 20—25%. При наличии в образце заметных кол-в эфирных масел или спиртов последние извлекают эфиром, который затем промывают небольшим кол-вом воды, и промывные воды соединяют с р-ром NaCl. Из полученного р-ра красители разделяют и очищают хроматографией на целлюлозе. Идентифицируют при помощи спектрофотометра. 2) В пищевых продуктах, содержащих только растворимые в жирах красители, образец растворяют или диспергируют в органич. р-рителе (напр., в петр. или диэтиловом эфире). Разделение и очистку производят хроматографией на Al_2O_3, силикагеле или других адсорбентах. 3) В не растворяющихся пищевых продуктах, содержащих растворимые в воде и (или) растворимые в жирах красители, так как последние не могут быть выделены экстракцией водой, извлечение проводят 80%-ным спиртом. Если красители полностью не переходят в спиртовый р-р, извлекают повторно, добавляя 1% NH_4OH. Растворимые в жирах красители извлекают петр. эфиром. Для выделения растворимых в воде красителей к спиртовому р-ру добавляют в кол-ве 0,1 его объема р-р 20%-ного NaCl и 1%-ного NaOH, извлекают тремя порциями эфира, каждый раз в объеме, равном объему спиртового р-ра, соединяют водносолевые фазы и, после промывки спирто-эфирных слоев небольшими кол-вами р-ра 20%-ного NaCl и 1%-ного NaOH и соединения промывной жидкости с водносолевым р-ром, определяют растворимые в воде красители. А. Е.

80128. **Новые заверточные слабогазопроницаемые материалы. Кулеша** (New wrap combinations maintain low gas transmission rate. Kulesza C. P.), Candy Ind., 1956, 24, № 4, 10, 26 (англ.)

Рассматривается алюминиевая фольга как заверточный материал для кондитерских изделий. Она обладает рядом преимуществ: не имеет запаха, вкуса, не токсична, не поглощает жира, предохраняет изделия от плесени и микроорганизмов, способствует сохранению аромата и свежести. В. Н.

80129. **Новый вид тары.**— (Le cubitainer.—), Techn. emballage, 1956, № 22, 519 (франц.)

Описание кубич. ящика из гофрированного картона, внутри которого помещают полиэтиленовый пакет, в котором можно хранить и перевозить жидкие пищевые продукты. Отмечается, что стоимость новой тары не превышает принятой для перевозки и хранения жидкостей, а вес ее меньше. Приведены фотографии. А. Е.

80130. **Обзор дезинфекционных средств, применяемых в пищевой промышленности. Бабичка** (Přehled desinfek nich prostředků používanych v potravinářskem prumyslu. Babička J.), Prumysl potravin, 1955, 6, № 8, 412—414 (чеш.)

Доклад о дезинфекции в пищевой пром-сти на семинаре, организованном Чехословацкой Академией наук. Е. Ш.

80131 К. **Технология пищевых продуктов и лабораторный контроль. Эйлуорд** (Food technology processing and laboratory control. Ed. Aylward Frances. London, Newnes 1955, viii, 303 pp., ill., 21 sh.), (англ.)

80132 К. **Справочник по макаронному производству. Пшенников Н. В., Домановский Б. Ф. Поляков Е. С., Никольский М. И.**, М., Пищепромиздат, 1956, 474 стр., 13 р. 85 к.

80133 К. **Успехи в технологии консервирования плодов и овощей. Хейсс** (Fortschritte in der Technologie des Konservierens von Gemüse und Obst. Heiss Rudolf, Braunschweig, Dr. Serger & Hempel, 1955, 227 S., ill., 16.20 DM) (нем.)

80134 К. **Технохимический контроль плодоовощного производства. Скробанский Г. Г., Выщепан А. Г., Мельман М. Е.** Киев, Гостехиздат УССР, 1955, 300 стр., илл. 7 р. 35 к.

80135 К. **Ежегодник по молочной промышленности. 1955, Том I. Производство** (Annuaire de l'industrie laitiere. 1955, Anneé 30, T. I. Production. Paris, Ed. Sully, 1955, 504 (20) p., ill.) (франц.)

80136 К. **Консервирование рыбы: история переработки рыбы с древних лет до настоящего времени. Каттинг** (Fish saving: a history of fish processing from ancient to modern times. Cutting Charles Latham. London, L. Hill., 1955, xv, 372 p., il., 42 sh.) (англ.)

80137 Д. **Применение мембранных электродов из ионообменных смол для изучения неорганического баланса молока. Афспранг** (The use of ion exchange resin membrane electrodes in the study of the inorganic equilibria of milk. Affsprung Harold Edwin. Doct. diss., Univ. Missouri, 1954), Dissert. Abstrs, 1955, 15, № 1, 23 (англ.)

80138 Д. **Исследование затхлого запаха в стерилизованном и сухом цельном молоке. Ломбард** (Investigations of the stale flavor in sterile and dried whole milk. Lombard Samuel Hendrik. Doct. diss.,

Univ. Illinois, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 10, 1828 (англ.)

80139 Д. Основы улучшения качества подсырного масла. Гофман (Grundlagen zur qualitativen Verbesserung der Käsereibutter. Hofmann Fritz. Diss. techn. Wiss. ETH Zürich, 1954, 118 S.), Schweiz. Buch, 1955, **B55**, № 2, 98 (нем.)

80140 Д. Разработка спектрофотометрического метода для определения состава пигментов мяса. Брауманд (The development of a spectrophotometric method for estimation of the pigmented compounds of meat. Broumand Hormoz. Doct. diss. Rutgers Univ., 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 12, 2396 (англ.)

80141 Д. Изучение природы летучих компонентов сушеной в вакууме свинины методом аэрации и хроматографии. Бернетт (The nature of the volatile components of vacuum-stored dehydrated pork as determined by aeration techniques and chromatographic methods. Burnett Marvin Clifton, Doct Diss., Univ. Missouri, 1954), Dissert. Abstrs, 1955, **15**. № 2, 196 (англ.)

80142 Д. Исследование алкалоидов табачного дыма при помощи хроматографии на бумаге. Шик (Papierchromatographie der Tabakrauchalkaloide. Schick Karl. Diss. phil. Wien, 1955, 82 Bl.), Oesterr. Bibliogr., 1955, № 11, 9 (нем.)

80143 П. Метод стерильного хранения пищевых продуктов и других скоропортящихся товаров. Штратман (Verfahren zur sterilen Aufbewahrung von Lebensmitteln und anderen verderblichen Gütern. Stratmann Wolf). Пат. ФРГ 934216, 13.10.55

Предлагается для создания стерильных условий хранения помещать пищевые или другие скоропортящиеся продукты в пену или обволакивать их пеной, выделяющей бактерицидный газ (напр., пена мочевиноформальдегидной смолы или щавелевой к-ты). Можно для этого пользоваться также и хлопьями или пластинками, сформованными из этой пены. А. Е.

80144 П. Способ обработки мороженых продуктов. Дюэкер (Fremgangsmåde ved behandling af frosne varer. Dyekjaer Jens Christian Christensen). Дат. пат. 79469, 27.06.55

Патентуется способ обработки мороженых продуктов расплавленным термопластич. в-вом, которое при затвердевании образует вокруг продукта защитную оболочку. Поверхность замороженных продуктов обрабатывают расплавленным полимеризатом, точка плавления которого $> 100°$; применяемый полимеризат состоит преимущественно или полностью из полиэтилена. Расплавленный полимеризат при $\sim 160°$ быстро наносят на поверхность замороженного продукта путем опрыскивания или погружения в ванну (на несколько секунд); при этом некоторое кол-во содержащейся в клетках продукта жидкости испаряется и затем превращается в тонкую ледяную корочку на поверхности (глазуровка); вокруг этой корочки застывает нанесенный полимеризат, образуя надежное покрытие. Л. К.

80145 П. Сигнальное приспособление для контроля замороженных упакованных пищевых продуктов. Беккетт, Маренус (Telltale for frozen food packages. Beckett John S., Marenus William J.) [Aseptic Thermo Indicator Co.]. Пат. США 2716065, 23.08.55

Приспособление состоит из полутвердой ионной диффузионной среды, содержащей в-во, являющееся индикатором для определения pH, и воду, и сообщающегося с ней резервуара с р-ром сильного электролита, ионы которого расположены на поверхности в соприкосновении с полутвердой диффузионной средой и при диффузии их в эту массу вызывают изменение цвета индикатора. С. С.

80146 П. Производство или обработка продуктов питания для людей и животных (Production or treatment of substances for human and animal consumption) [National Research Development Corp.]. Англ. пат. 734520, 3.08.55

Для предупреждения порчи пищевых продуктов и напитков (за исключением молока и сыра), напр. овощей, зерна, мяса, рыбы, спиртных напитков, вызываемой микроорганизмами, продуцирующими к-ты без газообразования или устойчивыми к нагреванию, образующими H_2S или ядовитые в-ва (напр., бактерии типа *Clostridium*), предлагается добавлять к ним низин (**I**). Продукты, ухудшающиеся в качестве при нагревании, напр. зеленый горошек, сардины, томат-паста, можно после добавления **I** нагревать на 3—5,5° ниже, чем принято. **I** можно добавлять, предварительно размешав с пищевыми продуктами, напр. с мясным бульоном, творогом, рыбным порошком и другими. А. Е.

80147 П. Способ приготовления высокопитательного продукта из зародышей или ростков хлебных злаков. Комм (Verfahren zur Herstellung nährstoffreicher Produkte aus Cerealienkeimen bzw.- keimlingen. Komm Ernst) Пат. ФРГ 922323 13.01.55

Способ отличается тем, что после удаления горечи из покоящихся или проросших зародышей последние высушивают и снова затирают с водой, после чего обрабатывают продуктами, содержащими ферменты (гидролазы, как-то: эстеразы, протеазы, пептидазы, липазы и карбогидразы) сначала при 45—50° (целесообразно при 45°), а затем при 75°. Пример: 100 *кг* зародышей или ростков зерновых злаков затирают с примерно трехкратным (по весу) кол-вом воды и нагревают до кипения. Для удаления горьких в-в через кипящий затор пропускают водяной пар, после чего его высушивают на вальцевой сушилке. Измельченный сухой продукт затирают снова с 100 *кг* солодового шрота и 2000 *кг* воды, затор нагревают до 45° и при этой т-ре оставляют при помешивании 30—60 мин. Затем т-ру доводят до 63—65° и поддерживают ее в течение 1—1,5 час. для основного осахаривания. Наконец, нагревают для окончательного осахаривания при 73—75° в течение 0,5 час. Целесообразно затем еще прогреть затор при 100°. Остаток отделяют фильтрованием. Из сусла получают после выпаривания богатый витаминами и белками мальц-экстракт в сиропообразном виде. А. Е.

80148 П. Продукт из кукурузы. Кавер (Cream style corn. Cover Ralph) [The United Products Co.]. Канад. пат. 507847, 30.11.54

Продукт состоит из срезанных с початков, тщательно очищенных от примесей, зерен кукурузы, причем 20—40% из них должны быть цельными или размером не менее $^1/_3$ цельного зерна; 35—55% зерен в более зрелом виде, чем предыдущие, освобождают от зародышей и измельчают так, чтобы частицы их проходили через сито 8 меш. А. Е.

80149 П. Способ повышения пищевой ценности отрубей (Verfahren zur Erhöhung des Nährwertes von Kleie) [Herbert Richter]. Пат. ФРГ 929828, 4.07.55

К замешанным с водой до кашеобразной консистенции отрубям добавляют $\sim 0,5$ об.% разб. молочной к-ты и нагревают их сначала до 48—52°, затем до 56—62°, выдерживая в обоих случаях при указанных т-рах по 20 мин., и, наконец, до $\sim 80°$ в течение 10 мин. Полученную массу высушивают и тонко размалывают. А. Е.

80150 П. Способ двукратной выпечки хлеба в отдельных пекарных камерах. Кленк (Verfahren zum zweistufigen Brotbacken in getrennten Backräumen. Klenk Willy) [Werner & Pfleiderer]. Пат. ФРГ 935061, 10.11.1955

Для получения хлеба, близкого по качеству к прежнему «деревенскому», предлагается 2-кратная выпечка его в отдельных пекарных камерах. В 1-й камере атмосфера приводится в движение нагнетаемыми снизу и сверху токами горячего воздуха, проходящими через сформованное тесто, уложенное на сетчатый или решетчатый конвейер.

Во 2-й пекарной камере хлеб допекают в обычных условиях. А. Е.

80151 П. Способ и аппарат для консервирования жидкостей. Егер (Verfahren zur Konservierung von Flüssigkeiten und Apparat zur Ausübung des Verfahrens. Jaeger Kurt). Швейц. пат. 300007, 16.09.54 [Chem. Zbl. 1955, **126**, № 22, 5205 (нем.)]

Жидкости, напр. плодовые соки и экстракты, подвергают краткосрочному нагреванию, отсасывают из них газы, быстро охлаждают и под вакуумом разливают в предназначенную тару. Все операции следуют непосредственно одна за другой. В. Г.

80152 П. Способ гомогенизации питьевого молока (Procédé pour l'homogénéisation du lait de consommation) [Soc. Bergedorfer Eisenwerk A.-G. Astra-Werke]. Франц. пат. 1069971, 15.07.54 [Lait, 1955, **35**, № 347, 449 (франц.)]

Способ заключается в том, что гомогенизируют не цельное молоко, а лишь отсепарированные от него при 60° сливки, содержащие < 10% жира. В. Н.

80153 П. Способ быстрого и полного отстаивания сливок в питьевом молоке (Procédé pour l'obtention d'une rapide et complète remontée de crème du lait de consommation) [Soc. Bergedorfer Eisenwerk A.-G. Astra-Werke]. Франц. пат. 1069972, 15.07.54 [Lait, 1955, **35**, № 347, 449 (франц.)]

Молоко сепарируют при 40—60°, получая обезжиренное молоко и сливки 30%-ной жирности. После гомогенизации последних под давлением, несколько превышающим давление, применяемое при гомогенизации цельного молока, сливки и обезжиренное молоко смешивают и пастеризуют при 71—72°. В. Н.

80154 П. Сброженный сыр, выдерживающий продолжительное хранение. Бернар (Fromage fermenté à grande durée de conservation. Bernard A.). Франц. пат. 1075087, 12.10.54 [Lait, 1955, **35**, № 347, 451 (франц.)

Патентуемый способ относится к произ-ву тощих сыров и предусматривает приготовление хорошо измельченной и обсушенной массы, которую, по окончании процесса брожения, вновь тонко размельчают и подвергают почти полному высушиванию. В. Н.

80155 П. Способ консервирования яиц обработкой бактерицидными дезодорированными минеральными маслами. Перюшон-де-Брошар (Procédé de conservation des oeufs par application des huiles minérales bactéricides desodorisées. Peruchon de Brochard J.). Франц. пат. 1053705, 4.02.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 36, 8522 (нем.)]

Яйца погружают на 10 сек. в баню с дезодорированным при помощи хлорофилла р-ром алкилдиметилбензиламмонийхлорида в этиловом эфире, ацетоне или гликоле при 40° летом и 27—38° в холодное время года, затем их сушат на воздухе. В. Г.

80156 П. Консервирование яиц. Ульзенхеймер, Кодуро (Conservierung von Eiern. Ulsenheimer Gottfried, Coduro Erich) [Tensora G. m. b. H. für technische und industrielle Erzeugnisse]. Пат. ФРГ 935470, 17.11.55

Яйца хранят в спец. транспортабельных контейнерах с гнездами, соответствующими форме яйца. Тара изготовлена из адсорбирующих газы материалов, в частности из натуральных волокон (напр., картона) или из пористых пластмасс, полученных, напр., на основе высокополимерных продуктов конденсации полиуретанов с изоцианатами, и предварительно подвергнута вакуум-дезинфекции. Для консервирования используют отщепляющие HCOH соединения, напр. триоксиметилен. Перед загрузкой на хранение, в целях ограничения усушки, яйца погружают на короткое время в масляную баню. В. Г.

80157 П. Метод и прибор для определения содержания влаги в табаке. Шёнбаум, Ашуэрт (Method of and apparatus for determining moisture content of tobacco. Schoenbaum Alexander W., Ashworth John T.) [American Tobacco Co.]. Канад. пат. 515423, 9.08.55

Прибор состоит из двух вертикальных ведущих деталей, соединенных с двумя поперечными деталями; цилиндра для воздуха, установленного на поперечных деталях и снабженного поршнем; штока поршня, выступающего за край цилиндра; двух групп электродов, закрепленных в коробке, имеющей плоскую нижнюю поверхность для соприкосновения с испытываемым материалом, причем каждый электрод выступает вниз из коробки; электропроводки, соединяющей каждую группу электродов. Г. Д.

80158 П. Ароматизации порошков. Бленч (Aromatization of powders. Blench R. O.). Англ. пат. 716867, 13.10.54

Распыленный высушенный водн. экстракт деароматизированного кофе (или чая) ароматизируют путем пропускания отдушенного азота навстречу потоку распыленного экстракта. Порошок из распылительной сушилки собирают в закрытую обогреваемую камеру и непрерывно подают через дозатор в обогреваемую зону, куда вводят горячий отдушенный азот. Затем порошок пропускают через охлаждаемую камеру и выводят скребковым транспортером через рефрижераторную зону, из которой охлаж. азот отводят вентилятором, а порошок собирают в сборник. Азот нагревают и пропускают через обогреваемый вращающийся цилиндр, содержащий размолотый и поджаренный кофе, после чего подают обратно через колонку для кофейного экстракта. М. С.

80159 П. Упаковка пищевых продуктов под вакуумом. Махаффи (Vacuum packaging of food products. Mahaffy Reid A.) [Standard Packaging Corp.]. Пат. США 2714557, 2.08.55

Скоропортящиеся пищевые продукты помещают в специально изготовленную упаковку, которую после удаления воздуха герметически укупоривают в условиях вакуума. Для изготовления упаковки склеивают листы целлофана и полиэтиленовой пленки. Два таких склеенных листа образуют внешние стенки упаковки, причем полиэтиленовая пленка находится внутри; между этими листами в местах их соприкосновения помещают соответствующих размеров прокладку из полиэтиленовой пленки, образующую внутреннюю стенку, разделяющую упаковку на два отделения. Нижний и боковые края внешних стенок и внутренней прокладки в местах их соприкосновения запрессовывают при нагревании. После заполнения упаковки продуктами и удаления воздуха верх упаковки запечатывают таким же образом, как дно и боковые стенки. С. С.

См. также: Применение антибиотиков 78248; 23797Бх. Желатинизация 77808—77810. Пектин 79898—79900. Пищевая ценность молоч. продуктов 23726Бх, 23732Бх, 23734Бх. Состав сыра 23792Бх, 23793Бх. Ферменты 23790Бх, 23796Бх. Сушки 80327, 80342. Тара 79554, 79555, 80246. Автоматизация процессов 80298, 80378, 80381, 80389, 84410

КОЖА. МЕХ. ЖЕЛАТИНА. ДУБИТЕЛИ. ТЕХНИЧЕСКИЕ БЕЛКИ

80160. Реакция между *п, п'*-дифтор-*м, м'*-динитродифенилсульфоном и коллагеном из сухожилий. Цан, Вегерле (Reaktion von *p,p'*-Difluor-*m,m'*-dinitrodiphenylsulfon mit Sehnenkollagen. Zahn Helmut, Wegerle Dieter), Leder, 1954, **5**, № 6, 121—129 (нем.; рез. исп., франц., англ.)

Изучалась р-ция между коллагеном из сухожилий рогатого скота и *п,п'*-дифтор-*м,м'*-динитродифенилсульфоном (I). Описывается методика получения и очистки коллагена. Кинетика р-ции изучалась хроматографич. анализом и определением кислотной емкости; дубящий эффект —

определением влагоемкости, сорбции водяных паров при 65% относительной влажности воздуха, содержания растворимых в щелочи в-в и т-ры сваривания. Установлено, что I оказывает дубящее действие на коллаген. Усадка после сваривания «дубленого» препарата обратима (аналогично коже формальдегидного дубления) при помещении сваренного образца в хо одную воду. Из полностью гидролизованных продуктов р-ции были выделены и идентифицированы три «мостиковых» *бис*-аминокислоты, в которых 2 остатка лизина, 2 остатка оксилизина или остаток лизина и оксилизина связаны I через ε-NH_2-группу. Обсуждается значение полученных результатов для объяснения строения коллагена и для теории дубления. И. Э.

80161. **Пористость коллагена и кожи. Стромберг, Свердлов** (Pores in collagen and leather. Stromberg Robert R., Swerdlow Max), J. Amer. Leather Chemists' Assoc., 1955, **50**, № 7, 336—354 (англ.)

С помощью порозиметра (принцип действия основан на из естном соотношении между уд. давлением при пропитывании материала ртутью и диаметром пор) и электронного микроскопа изучали расположение и размер пор радиусом 100—20 000 A в сухожилии хвоста кенгуру, в шкуре и готовой коже. Установлено, что наибольший объем занимают поры с радиусом менее 1000 A. Поры в интервале 1000—18 000 A распределены более или менее равномерно. В интервале 100—1000 A чем меньше диаметр пор, тем больший объем они занимают. Кривые распределения пор в сухожилиях хвоста кенгуру, в готовой подошвенной коже, в дерме неотделанной кожи, в сырых шкурах имеют одинаковый характер. Электронно-микроскопич. исследования показали, что в фибриллах, пропитанных ртутью, имеются периодически повторяющиеся темные участки, которые рассматриваются как места расположения пор с диаметром 150 A. Отмечено, что поры диаметром более 20 000 A расположены между волокнами кожи, а остальной объем пустот распределен между более мелкими элементами структуры кожи. Распределение крупных пор, более 1000 A, может зависеть от процессов произ-ва кожи, распределение более мелких пор не меняется заметно в процессах произ-ва. Дубление оказывает мало влияния на распределение пор 500—20 000 A. Пары воды проникают в кожу, главным образом через поры, заключенные во внутрифибриллярные пространства. И. Э.

80162. **Изучение распределения пор разных размеров в коллагене и коже при помощи порозиметра. Стромберг** (Pore-Size distribution in collagen and leather by the porosimeter method. Stromberg Robert R.), J. Res. Nat. Bur. Standards, 1955, **54**, № 2, 73—81 (англ.)

См. пред. реф.

80163. **Определение пор в коллагене с помощью электронного микроскопа. Свердлов, Стромберг** (Collagen pores determined by electron microscopy. Swerdlow Max, Stromberg Robert R.), J. Res. Nat. Bur. Standards, 1955, **54**, № 2, 83—90 (англ.)

См. пред. реф.

80164. **Замена сульфида натрия сульфгидратом натрия в кожевенной промышленности Румынской Народной Республики. Маркус** (Inlocuirea sulfurii de sodiu cu sulfhidrat de sodie în industria de tăbăcărie diu R. P. R. Marcus Sergiu), Ind. usoara, 1956, **3**, № 1, 10—12 (рум.; рез. русс.)

Основное преимущество использования сульфгидрата натрия (I), являющегося отходом вискозного произ-ва, вместо сульфида натрия (II) в процессе золения кож заключается в том, что при гидролизе I в известковом р-ре образуется в два раза меньше NaOH и значительно увеличивается растворимость извести. Благодаря более низкой щелочности зольника значительно улучшается качество получаемой кожи. Кроме того, исключается процесс растворения II. Для золения применяют р-р, содержащий 0—4% NaCl, 10% извести, 2,5—3,5 *г/л* I при т-ре 20—25°. Кол-во I регулируется в зависимости от вида кожи и может быть снижено при повышении т-ры до 27° и увеличении длительности перемешивания. Пасту для намазного обезволашивания готовят прибавлением извести к р-ру I (30—40 *г/л*) до необходимой конц-ии и перемешиванием до получения однородной массы. Г. М.

80165. **Юфть хромрастительного дубления. Кшивицкий** (Skóry juchtowe chromowo-ro linne. Krzywicki E.), Przegl. skórzany, 1955, **10**, № 2, 28—31 (польск.)

Хромрастительное дубление юфтевых кож можно проводить по 2 вариантам: с легким хромированием и интенсивным дублением хромовыми солями. Хромовое дубление производится однованное или двухванное. В зависимости от интенсивности хромирования получается юфть, близкая по свойствам к юфти чисто растительного дубления или к хромовой коже. Эффект хромрастительного дубления зависит от подготовки голья и в первую очередь от пикелевания (слабого поверхностного или интенсивного до полного удаления извести, связанной с коллагеном). В последнем случае кожи получаются светлые, пухлые, мягкие, с повышенной промокаемостью, пригодные в основном для выработки галантерейных изделий. Кожи хромрастительного дубления отличаются прочностью к механич. воздействиям и устойчивостью к солнечному свету. Описаны методики выработки юфти хромрастительного дубления, включающие 4-дневное золение в чанах или 2—3-дневное в тихоходных барабанах (без сохранения шерсти), обеззолку и пиклевание органич. к-тами, двухванное хромирование, соково-сыпочное или соково-барабанное дубление и жирование животными жирами вручную. М. Л.

80166. **Приготовление хромовых солей заданной основности восстановлением бихромата. Дьяконеску** (Cum se poate ajunge, prin reducerea bicromatului, direct la bazicitatea propusă, evitînd corecturile ulterioare. Diaconescu C.), Ind. usoara, 1956, **3**, № 2, 53—57 (рум.; рез. русс., нем.)

Для достижения заданной основности р-ра при восстановлении бихромата (I) необходимо учитывать следующие факторы: 1) кол-во H_2SO_4 на 100 *г* $Na_2Cr_2O_7$ следует вычислять не по ф-ле 133,3— B (B— заданная основность р-ра), правильной для $K_2Cr_2O_7$, а по исправленной ф-ле (133,3 — — B)·0,987, учитывающей разность мол. весов; 2) кол-во H_2SO_4 для восстановления I, как правило, учитывается по замеру жидкости в сборниках при помощи таблиц, рассчитанных для определенной конц-ии (92,93 или 94%) с пересчетом объема на вес. При работе с H_2SO_4 другой конц-ии необходимо вводить поправки на уд. вес, т-ру и конц-ию р-ра. Показано, что при учете этих факторов расхождение между фактической основностью р-ра и расчетной не превышает 0,5—1%. Г. М.

80167. **Производство лаковых кож. Пектор** (Výroba lakových usní. Pektor Vladimer), Kožařství, 1955, **5**, № 8, 149—150 (чеш.)

Подробно описана технология выработки лаковых кож. Подготовку голья ведут так, чтобы кожи получились возможно более плотными, равномерно окрашенными и прожированными. Для окраски применяют прямые красители, для жирования — чистое сульфированное касторовое масло. С поверхности кожи жирующие в-ва удаляют бензином. Лак варится на чистом, рафинированном льняном масле (плотность 0,925—0,935 *г/см*³, йодное число 170—180, неомыляемых в-в не более 1,5%), при 220—280° в присутствии сиккатива (окислов Pb, Fe, Co, Mn) и следов минеральных к-т. При нанесении покрытия на кожу (в несколько слоев, тщательно высушивая каждый) нужно следить за чистотой материалов и воздуха. Лак наносится щеткой, а последний слой — мягкой кистью или пульверизацией при 25° и 2 *ат*; для лучшего высыхания в конечной стадии сушки можно применить УФ-лучи. З. Б.

80168. **Белковые отделочные материалы для кожи. Пилар** (Protein type finishes. Pilar Anthony J.,

J r), Leather Manufact., 1956, **73**, № 3, 18, 20 (англ.)

Краткое описание состава белковых (казеиновых) покрывных красок для кожи и их свойств. И. Э.

80169. Химия растительных дубильных веществ. XI Мангрове. Патнам, Боулс (The chemistry of vegetable tannins. XI Mangrove. Putnam Robert C., Bowles Agnes V.), J. Amer. Leather Chemists Assoc., 1955, **50**, № 1, 42—46 (англ.)

Для очистки таннидов мангрове (**I**) 100 *г* сырого препарата растворяют в 2 *л* воды, фильтруют при 100°, к фильтрату добавляют 0,5 *л* 12%-ного р-ра $Pb(CH_3COO)_2$. Осадок промывают водой и Pb удаляют в виде соли щавелевой к-ты. Полученный продукт последовательно очищают эфиром, этилацетатом и CCl_4. Очищ. препарат **I** ($C_{30}H_{26}O_{12}\cdot1,5\ H_2O$) подвергали затем ацетилированию и метилированию. Полученный осадок ацетил-**I** ($C_{30}H_{1}O_4(CH_3COO)$) темнеет при 280°. **I** метилировали диметилсульфатом в метаноле и водн. щел. р-ре в атмосфере N_2. Элементарный состав метил-**I** соответствует ф-ле $C_{30}H_2O_6(OCH_3)_6\cdot2H_2O$ (т. пл. > 270°). Протокатеховая к-та (**II**) выделена из **I** растворением 5 *г* **I** в горячем сплаве 15 *г* NaOH и 15 *г* KOH. Холодный сплав растворяют в воде, добавляют HCl до pH 5 и фильтруют. Фильтрат экстрагируют этилацетатом, полученный после упаривания остаток растирают с эфиром, после удаления которого добавляют $CHCl_3$. Декантируют верхний слой, из которого после охлаждения кристаллизуется **II** (т. пл. 155—158°), которая идентифицирована с помощью хроматограммы и ИК-спектра. Из сплава метил-**I** с KOH после растворения в воде, подкисления H_2SO_4, экстракции эфиром и кристаллизации в бзл. также выделили **II**. Для выделения флороглюцина водн. р-р сплава **I** с KOH после фильтрования подкисляют, экстрагируют эфиром, осадок высушивают и растворяют в 5%-ном $NaHCO_3$, к фильтрату добавляют эфир и насыщают CO_2. Из эфирного слоя выделен и идентифицирован с помощью хроматограммы флороглюцин. Часть X см. РЖХим, 1956, 56796. У. Х.

80170. Уточнение метода определения содержания дубящих веществ в древесине дуба. Жураковский, Висневский (Próby ustalenia właściwej metodyki oznacznaia pozostałości garbnika w strużce poekstrakcyjnej drewna dębowego. Żurakowski Mieczysław, Wiśniewski Wojciech), Przegl. skórzany, 1955, **10**, № 4, Biul., 5—7 (польск.)

Отмечены недостатки метода определения содержания дубящих в-в в растительных дубильных материалах с помощью экстрактора Коха и описаны опыты по уточнению этого метода. Показана необходимость проводить экстракцию с увеличенным кол-вом воды и упаривать затем р-р до объема 1 *л*; навеска дубильного материала при анализе стружки дубовой древесины ~ 600 *г* (сухого в-ва). К. З.

80171. Официальный метод определения SO_2 в отбеленных экстрактах. Бертон (Proposed official methods. Determination of sulphur dioxide in bleaching extracts. Burton D.), J. Soc. Leather Trades' Chemists, 1956, **40**, № 3, 89—90 (англ.)

Метод основан на выделении SO_2 при действии к-ты, окислении SO_2 в серную к-ту перекисью водорода и титровании 0,1 н. NaOH. И. Э.

80172. Строение синтетических дубителей. Страхота (Konstituce syntetických třísliv. Strachota Jaroslav), Kožařství, 1955, **5**, № 8, 154—157 (чеш.)

Определяли мол. вес несульфированной части синтана SN-25 (**I**) по методу Раста: 1 вес. ч. **I** и 10 вес. ч. камфоры расплавляли в пробирке при размешивании; после 24-часового стояния пробу растирали и определяли т-ру плавления. Из 12 определений рассчитана средняя величина мол. веса (728∓8,6), т. е. несульфированная часть состоит из 6—7 ядер. Определяли также содержание свободной H_2SO_4 (**II**) при сульфировании перед нейтр-цией, экстрагированием водн. *н*-бутанолом (**III**): 15,001 *г* **I** (сухой остаток 56,33%) растворяют в 100 *мл* дистилл. воды, насыщенной **III**. Р-р переносят в делительную воронку (250 *мл*) и экстрагируют 100 *мл* **III**, насыщенного водой; водн. слой экстрагируют 3 раза 50 *мл* **III**, насыщенного водой, затем сливают и переносят в мерную колбу (250 *мл*) и 50 *мл* р-ра титруют 0,1 н. KOH с метиловым оранжевым. Среднее содержание **II** 3,8∓0,15%. При многократном экстрагировании водн. слоя часть **II** переходит в **III**. Для определения **II** предложено экстрагирование смесью 60% **III** и 40% эфира, а также метод диализа; 10,001 *г* **I** растворяют в 200 *мл* дистилл. воды, в этот р-р помещают пергаментный патрон, содержащий 16,5 *г* слабо основного анионита MI D (предварительно обработанного 5%-ным р-ром аммиака). После 24-часового стояния содержимое патрона переносят в сосуд, анионит смывают 50 *мл* 5%-ного р-ра аммиака и 600 *мл* воды. Профильтрованный р-р нейтрализуют HCl по метиловому оранжевому. Содержание **II** определяют весовым методом. Начало см. РЖХим, 1956, 56800. В. С.

80173. Зависимость между содержанием фенолов в лигносульфонатах и их дубящими свойствами. Маршалл, Ньюком (The relationship between the phenolic content of lignin sulphonates and their tanning properties. Marshall H. Borden, Newcombe Alan G.), Pulp. and Paper Mag. Canada, 1955, **56**, № 1, 101—105 (англ.)

Дубящие свойства лигносульфонатов (**I**) можно улучшить, повышая в них содержание фенольных гидроксилов. Хлорирование с последующим омылением щелочью несколько улучшает дубящую способность **I**. Однако способ не является экономически выгодным. Экономически целесообразнее конденсация **I** с фенолами в водн. р-ре. При конденсации лигносульфоновой к-ты (**II**), освобожденной от Ca катионитом, с фенолом содержание фенольных гидроксилов в **II** увеличивается прямо пропорционально кол-ву присоединенного фенола. Дубящие свойства продуктов конденсации увеличиваются пропорционально содержанию в них фенольных гидроксилов. Лучшие условия проведения р-ции для получения растворимого в воде дубителя заключаются в нагревании 30%-ного р-ра **II** с равным кол-вом фенола, считая на сухую **II**, в течение 3,5 часов при 125°. При этом 40 *г* фенола соединяются со 100 *г* сухой **II**. Избыток фенола удаляется экстракцией. Для получения продуктов с хорошими дубящими свойствами рекомендуется смешение квебрахо с продуктами конденсации **II** с фенолом. Продукты конденсации двух- и трехатомных фенолов с **II** обладают дубящими свойствами, аналогичными природным дубителям. Возможно также получение дубящих продуктов конденсацией **II** с крезолами. Дана технологич. схема процесса конденсации **I** с фенолом для получения дубителей. Т. И.

80174. Действие озона на желатину. Бычихин, Галамек, Лачняк, Немец (Působení ozonu na želatinu. Byčichin, Halámek, Lačňák, Němec), Průmysl. potravin, 1953, **4**, № 5, 224—225 (чеш.)

Экспериментально доказано, что при озонировании воздуха в помещениях для хранения пищевой и фотографич. желатины (конц-ия O_3 — 1 *мг/м*^{3}) последняя лишается затхлого запаха, но р-ры ее приобретают неприятный «лекарственный» привкус. По насыщении желатины озоном ее стойкость повышается, но через несколько недель этот эффект постепенно исчезает. На фотографич. свойства желатины озонирование не влияет. З. Б.

80175. Влияние температуры и времени на физико-химические свойства растворов желатины и ее фракций. Кретинин С. А., Аброськина С. А., Тр. Воронежского ун-та, 1953, **28**, 83—84

Путем измерения вязкости (в вискозиметре Убеллоде) исследовалось старение р-ров желатины (конц-ии от 0,1 до 1%). Хранение р-ров производилось при 0° и 16°. Вязкость 1%-ных р-ров сначала растет, через 16—17 дней

XUM

достигает максимума и затем падает ниже первоначального значения. Вязкость 0,1, 0,25 и 0,5%-ных р-ров падает с начала хранения. О. М.

80176 К. Технология кожи. Т. І. Чернов, Шестакова, Лечицкий, Михайлов (Technologie kůže. I. díl. Černov N. V., Šestakovova I. S., Lečickij I. M., Michajlov N. A. Z. ruš. Praha, SNTL, 1955, 301, (2) s., il., 25, 60 Kčs) (чеш.)

80177 К. Роль поверхностноактивных веществ в технологии меха и шубной овчины. Пчелин В. А. Материалы совещания по обмену опытом применения поверхностноактивных веществ в процессах выделки и крашения меха и шубной овчины. М., Гизлегпром, 1955, 67 стр.

80178 П. Жидкость для отмоки шкур (Softening liquor for hides) [Böhme Fettchemie G. m. b. H.]. Австрал. пат. 162836, 26.05.55

Жидкость для отмоки шкур содержит по крайней мере одно антибиотически активное в-во для подавления развития и роста вредных бактерий. Предложен также способ обработки шкур. Л. М.

80179 П. Средства для обеззоливания голья. Гофман, Бёме (Entkälkungsmittel für geäscherte tierische Hautblößen. Hoffmann Ulrich, Böhme Erich) [Deutsche Gold- und Silber Scheideanstalt vormals Roessler]. Пат. ФРГ 926025, 4.04.55

Для обеззоливания голья применяют слабые неорганич. или органич. к-ты или их смеси с аммонийными солями с добавкой пентаэритрита, дипентаэритрита или маточных р-ров, получаемых в произ-ве указанных в-в (щел. конденсацией ацетальдегида с формальдегидом) после отделения кристаллич. пентаэритрита. В настоящее время эти маточные р-ры не используются. Пример: 100 *кг* золеного и промытого голья обрабатывают в гашпеле смесью 0,5 *кг* CH_3COOH, 0,2 *кг* аммиака (технич.) и 0,1 *кг* пентаэритрита. Получают очень светлое голье с гладким и мягким лицевым слоем. Содержание CaO в этом голье 16,5% от исходного; без применения пентаэритрита обеззоленное в таких же условиях голье содержало 38,5% CaO (от исходного его содержания). М. Л.

80180 П. Обеззоливающие средства. Руди (Entkälkungsmittel. Rudy Hermann) [Joh. A. Benckiser G. m. b. H. Chemische Fabrik]. Пат. ФРГ 925605, 24.03.55

Для обеззоливания голья можно применять сырую (неочищенную) лимонную к-ту, маточный р-р, получаемый при сбраживании углеводов, маточный р-р после выделения из него лимонной к-ты в виде ее кальциевой соли или р-р, полученный после кристаллизации в произ-ве винной или лимонной к-т и их солей. Пример: обычным образом прозоленное и промытое голье опойка обеззоливают в течение 1 часа р-ром, содержащим 10 *г/л* сырой лимонной к-ты и 3 *г/л* $(NH_4)_2SO_4$. Из этого голья получается кожа с очень нежным и гладким лицевым слоем. М. Л.

80181 П. Метод получения порошкообразного продукта конденсации с дубящими свойствами (Procédé de préparation de produits de condensation pulvérulents à effet tannant) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik A.-G.]. Франц. пат. 1076850, 29.10.54, [Rev. Techn. inds cuir, 1955, 47, № 10, 235 (франц.)]

Полученный в процессе произ-ва синтетич. дубителей жидкий продукт нейтрализуют аммиаком или аминами, высушивают и смешивают с жидкими органич. к-тами. Пример: сульфируют обычным способом 500 вес. ч. крезола, 500 вес. ч. 98%-ной серной к-ты, добавляют 266 вес. ч. мочевины, растворенной в таком же кол-ве воды, и конденсируют с 500 вес. ч. 30%-ного формальдегида при 30—35°; продукт нейтрализуют р-ром аммиака и выпаривают досуха. Полученный порошок смешивают с 6% от его веса ледяной уксусной к-ты. Дубитель содержит ~ 70% дубящих. При растворении его в воде можно получить, напр., 10%-ный прозрачный р-р с pH 3,4. И. Э.

80182 П. Способ получения дубителей из сульфитных щелоков. Штатер, Рейх (Verfahren zur Herstellung von Gerbs.offen aus Sulfitablauge. Stather Fritz, Reich Günter). Пат. ГДР 9949, 8.12.55

Очищенные сульфитные щелока (СЩ) нагревают при нормальном давлении с таким небольшим кол-вом щелочи, чтобы во время процесса реакционная масса оставалась жидкой; дубитель осаждают из р-ра известным образом подкисленным р-ром соли. Пример: 1000 *г* очищ. щелочью СЩ (32° Bé) смешивают с 100 *г* NaOH и нагревают 5 час. при 100° при перемешивании. Затем еще горячий р-р выливают в насыщ. р-р $(NH_4)_2SO_4$ и подкисляют 50%-ной H_2SO_4 до pH 3,5. Выпавший зернистый продукт отфильтровывают и растворяют в двойном кол-ве воды. Получают сироп, к которому добавляют 3% CH_3COOH. Полученный продукт хорошо растворяется в воде и имеет хорошие дубящие свойства. Обработанная им кожа обладает средней мягкостью и равномерной окраской. В. К.

80183 П. Метод получения казеина. Трекслер (Method of producing casein. Trexler Philip C.) [Amino Acids, Inc.]. Канад. пат. 513472, 7.06.55

Казеин осаждают из охлажд. до т-ры 2—16° снятого молока добавлением к-ты до pH 4,4—4,8, полученную смесь осажденного казеина и сыворотки нагревают до 65—75°, затем отделяют сыворотку, промывают осадок водой и высушивают его. Е. Ж.

80184 П. Метод приготовления бесцветного казеинового клея. Хагенмюллер (Verfahren zur Herstellung nichtf rbender Kaseinleime. Hagenmüller Kurt) [KAFO Kasein-Forschungs-Ges. m. b. H.]. Пат. ФРГ 925787, 31.03.55

Для приготовления бесцветного легкорастворимого клея 50 ч. тонкоизмельченного казеина (размер зерен 0,2 *мм*) смешивают с 30 ч. мочевины, 70 ч. карбоната кальция и 100 ч. воды. Процесс приготовления клея занимает $^1/_2$—$^3/_4$ часа. Клей пригоден к употреблению длительное время. Е. Ж.

80185 П. Выделение тирозина (Recovery of tyrosine) [International Mineral & Chemical Corp.]. Австрал. пат. 200499, 26.01.56

Из гидролизата белка, полученного гидролизом белка неорганич. к-той, не являющейся окислителем в применяемых условиях, отделяют при pH 0,5—4 и т-ре 40—100° гумин, доводят pH свободного от гумина гидролизата до 5,5—10 и осаждают тирозинсодержащее вещество. И. Ш.

80186 П. Способ получения оксиалкилпроизводных. Монсон, Диксон (Process for preparing oxyalkylated derivatives. Monson Louis T., Dickson Woodrow J.) [Petrolite Corp.]. Пат. США 2727027, 13.12.55

Предложен способ получения безводн. неразб. оксиалкилпроизводных из способных оксиалкилироваться безводн. твердых белковых в-в, неплавких, частично или полностью разлагающихся в течение 15 мин. при т-ре начала плавления в присутствии катализатора оксиалкилирования, и нерастворимых в разделяемых перегонкой и стойких против оксиалкилирования р-рителях. Способ состоит в приведении указанных белковых в-в во взаимодействие с этилен-, пропилен-, бутилен-, оксипропилен- или оксибутиленкарбонатом или их смесями в присутствии безводн. катализатора оксиалкилирования при т-ре бурного выделения CO_2 и в течение времени, достаточного для образования оксиалкилпроизводного, причем оксиалкиленкарбонат берут в кол-ве, достаточном для образования продукта, жидкого при т-ре оксиалкилирования окисью этилена, пропилена или бутилена, глицидным или метилглицидным спиртом или их смесями. Я. К.

XUM

80187 П. Состав для окраски искусственной кожи и других изделий на основе пластических масс. Гаргани (Colorant pour produits aux vinyles, pour cuirs, ou autres produits à base de matière plastique. Gargani M.). Франц. пат. 1096900, 27.06.55 [Teintex, 1956, **21**, № 2, 151 (франц.)]

Жидкий состав для окраски тканей с покрытиями из виниловой смолы, искусств. кожи или других изделий на основе синтетич. смол содержит, в основном: а) ацетон, метилпропионат, пропилпропионат, изобутилпропионат, амилпропионат, изопропилпропионат, диацетоновый спирт, окись мезитила или ацетоновые масла, б) один или несколько красителей типа «органоль». О. С.

См. также: Строение коллагена 78273, 78274. Св-ва желатины 77810. Восстановление хрома глюкозой 78455. Природные дубильные в-ва 78260—78262; 22849Бх, 22980Бх, 23265Бх

ПРОЧИЕ ПРОИЗВОДСТВА

80188. Радиоактивные изотопы и химическая промышленность. Сайто (放射性同位元素と化學工業．齋藤信房），化學工業，Кагаку когё, Chem. Ind. (Tokyo), 1955, **6**, № 9, 814—817, 824 (япон.)

Обзор. Библ. 27 назв. Н. М.

80189. Химическая обработка элементов из атомного реактора.— (Chemical processing of nuclear reactor elements.—), Rhodesian Mining J., 1954, **26**, № 322, 59 (англ.)

Описаны методы разделения урана, плутония и продуктов деления: классический с химическим разделением элементов, экстракционный и метод, основанный на ионном обмене. Рассмотрены недостатки и преимущества каждого метода. В. Ш.

80190. Термический метод концентрирования тяжелой воды. Черрай, Маркетти, Ренцони, Розео, Сильвестри, Виллани (Un metodo termico per la concentrazione dell'acqua pesante. Cerrai E., Marchetti C., Renzoni R., Roseo, L., Silvestri M., Villani S.), Energia nucleare, 1955, **2**, № 14, 257—271 (итал.; рез. англ.)

Обзор методов концентрирования тяжелой воды. Разработан новый метод, основанный на значительной зависимости от т-ры константы равновесия р-ции: $HD + H_2O$ (пар) $\rightleftarrows$ HDO (пар) $+ H_2$. Приведены 2 схемы установки с применением этого метода, а также результаты опытов на полузаводской установке. Эксперим. данные и расчеты стоимости подтверждают возможность концентрирования тяжелой воды этим методом. Библ. 10 назв. Г. Р.

80191. Основные особенности баварского пластификатора «карандашная глина» и возможности его замены местными глинами. Станганилович (Osnovne osobine bavarskog plastifikatora Bleistifton-a i mogućnosti njegove zamene domaćim glinama. Stangacilović Dušan), Tehnika, 1956, **11**, № 3, 393—395 (сербо-хорв.; рез. нем.)

Химический анализ и физ.-хим. испытания баварской карандашной глины показывают, что она может быть заменена для пластификации графитных сердечников другими глинами при условии, что граница их пластичности и начало деформации лежат выше т-ры обжига графитных масс. Е. С

80192 П. Частицы силикагеля (Silica gel particles) [Universal Oil Products Co.]. Англ. пат. 736642, 14.09.55

Золь SiO_2 получают из водн. р-ра силиката щел. металла действием к-ты в присутствии гексаметилентетрамина (**I**) в соотношении **I**: SiO_2 от 0,02 : 1 до 0,25 : 1, $H_2O : SiO_2$ от 5 : 1 до 20 : 1 и к-ты в кол-ве, необходимом для создания pH 4—5. Можно применять силикат Na и H_2SO_4 при т-ре $< 10°$. Для получения частиц геля золь в тонкодисперсном состоянии пропускают при 10—105° через дисперсионную среду (напр., керосин и тяжелое парафиновое масло). Можно применять инертные газы, напр. воздух. Капельки золя можно получать с помощью сопла или на вращающемся диске. Частицы геля можно отводить из зоны их образов ния потоком воды, протекающей под дисперсионной средой. Эти частицы подвергаются созреванию в воде при 35—105° в течение > 15 мин. Гель может применяться в качестве адсорбента, очистителя, осушителя или катализатора. В последнем случае его пропитывают р-ром со динения каталитически активного металла (Al, Mg, Zr, Ti, Th, V, Cr, Mo, W, Pt, Pd, Ni, Co, Fe), обрабатывают NH_3, промывают, выдерживают в разб. к-те (CH_3COOH, HCl или HNO_3), опять промывают, сушат и прокаливают. При приготовлении алюмосиликатных катализаторов Al_2O_3 осаждают одновременно с SiO_2. Г. Р.

80193 П. Получение шариков силикагеля. Накадзава, Одзава, Кубота' Сугахара (球型珪酸ゲルの製造法．中澤忠久，大澤祥氐，桑田勉，菅原勇次郎), Япон. пат. 5622, 6.09.54 [Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 20, 14233 (англ.)]

200 *мл* 25%-ного р-ра силиката Na обрабатывают 90 *мл* 25%-ной H_2SO_4 и получают золь SiO_2 (pH 3), который оставляют на 10 час. для созревания, а затем, перед самой коагуляцией, его добавляют по каплям к 5%-ному водн. р-ру NH_4OH. Полученный гель промывают водой, сушат и получают продукт в виде шариков. Г. Р.

80194 П. Способ производства фо мованных изделий. Тайтус, Ван-Лонен (Met ods for making shaped articles. Titus Leslie Van Loenen William F.) [Kaiser Aluminum & Chemical Corp.]. Пат. США 2729855, 10.01.56

Предлагаемый способ особенно рекомендуется для произ-ва брикетов (или шариков) из гидратированной окиси алюминия, идущих на получение фторида. За счет создания на прессующей поверхности водяной пленки обеспечивается значительное увеличение числа целых брикетов, повышение их прочности, и исключается налипание материала на прессующую поверхность. Вместо воды может применяться любой р-р. Т-ра в зоне прессования до начала сжатия не должна превышать т-ру кипения смазывающей жидкости при атмосферном давлении. Развивающаяся при прессовании т-ра должна превосходить эту т-ру кипения (необходимый температурный режим может поддерживаться путем охлаждения или нагревания). В момент снятия давления жидкость испаряется и брикет легко освобождается. На прессование может подаваться нагретый $\leqslant 94°$ материал непосредственно после сушки. Применимо различное прессовое оборудование, обеспечивающее давление, достаточное для получения прочных брикетов. Наиболее удобной является установка, состоящая из двух вращающихся в разные стороны дисков, на поверхности которых имеются формующие штампы. Таблетки прокаливают при 200—800° с целью удаления конституционной воды и активации Al_2O_3. Л. Х.

80195 П. Способ получения поверхностей, покрытых веществами, действующими в качестве катализаторов и пригодными для получения синильной кислоты. Вендландт, Кокерт (Verfahren zur Herstellung von mit Katalysatorsubstanzen überzogenen, zur Blausäureerzeugung geeigneten Wandungen. Wendlandt Rudolf, Kokert Erich) [Deutsche Gold- und Silber Scheideanstalt vormals Roessler]. Пат. ФРГ 919768, 4.11.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 30, 7082 (нем.)]

Огнеупорную керамич. трубу наполняют горячими конц. р-рами каталитически действующих Pt-металлов. Р-ры при равномерном медленном вращении трубы выпаривают досуха несколько раз (в частности, 3 раза). Каждый раз после выпаривания р-ров трубу прокаливают до

ХИМ

темнокрасного каления. При этом образуется однообразный тонкодисперсный слой покрытия, плотно пристающий к стенке. В. У.

80196 П. Люминесцентный состав и способ его изготовления. Надь (Phosphor and method of making. Nagy Rudolph) [Westinghouse Electric Corp.]. Канад. пат. 516832, 20.09.55

Люминесцентный состав, излучающий в длинноволновой УФ-области, представляет собой смешанный силикат Ca и Zn, активированный Pb с общей ф-лой $w\,CaO \cdot xZnO \cdot ySiO_2 \cdot zPb$, где: w от 2,5 до 1, x от 0,5 до 2 (причем $w+x=3$), y от 2,5 до 4 и z от 0,003 до 0,06. Люминофор получают смешением SiO_2, соединения Pb и соответствующих окислов Ca и Zn или соединений, распадающихся на окислы, причем 2,5% соединения (от его кол-ва) вводят в виде сульфата. Смесь нагревают при 700°, затем при 1000° и, наконец, прокаливают при 1050°. Б. Г.

80197 П. Люминесцентный состав. Уэхара, Обуиэ (螢光體. 上原康夫, 小夫家良正) [東京芝浦電氣株式會社, Токио Сибаура Дэнки Кабусики Кайся] Япон. пат. 4414, 19.07.54 [Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 15, 10088 (англ.)]

Комплексную соль силикат-сульфата Ca в качестве основания активируют Pb и Mn. Г. Р.

80198 П. Люминесцентные материалы (Luminescent materials) [Westinghouse Electric International Co.]. Англ. пат. 732885, 29.06.55

Люминесцентная суспензия для покрытия поверхностей люминесцентных ламп представляет собой взвесь люминофора в водн. р-ре метилцеллюлозы (0,8 вес. % с вязкостью 1500 *спуаз*), в который добавляют для растекания алифатич. спирт, напр. 5 об. % C_4H_9OH или 30 об. % $C_2 \cdot H_5OH$. В суспензию добавляют смачиватель в кол-ве 1 вес. % по отношению к люминофору, напр. лаурил сульфат натрия и антивспениватели в кол-ве 0,1 об. % (трибутилфосфат). Суспензию приготовляют смешиванием сухих люминофора и метилцеллюлозы с последующим добавлением воды и спирта, или растворяют метилцеллюлозу в водн. р-ре C_4H_9OH при 85° при перемешивании, постепенно охлаждая р-р до 5—10°. Затем добавляют антивспениватель, смачиватель и люминофор и все размалывают в шаровой мельнице. Б. Г.

80199 П. Способ получения люминесцентных материалов на основе силиката кальция (Procédé pour la fabrication de matiéres luminescentes a base de sillicate de calcium) [Supralux Leuchtstoff G. m. b. H.]. Франц. пат. 1046830, 9.12.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 15, 3457 (нем.)]

К силикату кальция, активированному редкоземельным металлом (Ce) с величиной зерна $< 2\ \mu$, добавляют в качестве других активаторов 2 или более солей тяжелых металлов (напр., Pb, Bi, Mn) и нагревают в нейтр. или восстановительной атмосфере при повышенном давлении до 1150°. Возможно во время прокаливания добавлять один или несколько раз фториды Pb (или) Bi и (или) U и нагревать до 1200°. В качестве плавней добавляют еще фториды 1 и 2 группы периодич. системы. Полученные люминесцентные в-ва могут быть применены для изготовления телевизионных и рентгеновских экранов, а также в газоразрядных трубках. М. Ш.

80200 П. Люминесцентные составы. Каваи, Идэ (螢光體. 河合登, 井手平三郎) [三菱電氣株式會社. Мицубиси Дэнки Кабусики Кайся]. Япон. пат. 3766, 28.06.54 [Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 12, 7922 (англ.)]

Смесь, содержащую (в *г*): $Ca_3(PO_4)_2$ 930, CaF_2 38, $AlCl_3$ 67, Sb_2O_3 23 и $Mn_3(PO_4)_2$ 10, нагревают в течение 1 часа при 1000—1050°. Продукт обладает белой люминесценцией, в которой синяя окраска усиливается при добавлении большого кол-ва Sb, а красная — при увеличении кол-ва Mn. Г. Р.

80201 П. Люминесцентные составы. Аоги, Матида (螢光體. 青木米作, 町田充作) [株式會社日立製作所, 日本電氣化學株式會社, Кабусики Кайся Хитати Сэйсакусё, Нихон Дэнки Кагаку Кабусики Кайся]. Япон. пат. 4769, 3.08.54 [Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 16, 10749 (англ.)]

Смесь, содержащую (в *г*): $Ca_3(PO_4)_2$ 931, MgF_2 31,2, $CaCl_2$ 55,5, $MnHPO_4$ 30 и Sb_2O_3 30, нагревают в течение 3 час. при 900—1150° и получают белое люминесцентное в-во $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot 0{,}5CaCl_2 \cdot 0{,}5MgF_2$, активированное Mn и Sb. В примерах указаны другие соединения, состоящие из 3 молей ортофосфатов Mg, Zn или Cd, 1—3 моля галогенидов Mg, Zn или Cd и активаторов, напр. Sb, Pb, As, Sn, W, Mo, Cu и Mn. Г. Р.

80202 П. Усовершенствование способов получения люминесцентных составов (Pefectionnements aux procédés de fabrication de substances luminescentes) [Soc. An. Pour les Applications de l'Electricité et des Gaz Rares, ets Claude Paz & Silva]. Франц. пат. 1088619, 9.03.55 [Chimie et industrie, 1956, **75**, № 5, 948 (франц.)]

После обжига исходных в-в, входящих в люминесцентный состав, полученный продукт измельчают и промывают метиловым или этиловым спиртом. Ю. М.

80203 П. Усовершенствование состава люминесцирующих слоев (Perfectionnements à la composition des dépots luminescets) [British Thomson-Houston Cny Ltd]. Франц. пат. 1065249, 21.05.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 30, 7054 (нем.)]

Для увеличения прочности сцепления люминесцентного материала со стенками светящихся трубок к нему добавляют $B(OH)_3$ или B_2O_3. Кол-во добавки зависит от рода светящегося в-ва, качества стекла, последующей обработки и других воздействий и в среднем составляет $\sim$0,75% от веса люминофора. Пример: 100 *г* $B(OH)_3$, 120 *см*^{3} амилацетата и 180 *см*^{3} р-ра нитроцеллюлозы в амилацетате. Нанесение суспензии на внутренние стенки трубки производится по известным методам. М. Ш.

80204 П. Способ улучшения структуры почвы. Беккер, Шмидт, Байер (Verfahren zur Verbesserung der Bodenstruktur. Becker Wilhelm, Schmidt Fritz, Bayer Otto) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 941374, 12.04.56

В качестве добавок к почве применяют эфиры кремневой к-ты или алкоголяты многовалентных металлов (Al, Ti, Zr). Значительное улучшение структуры почвы достигается уже при внесении 50—100 *г/м*^{2} метилового эфира поликремневой к-ты. И. С.

80205 П. Метод получения прочных галогеносеребряных покрытий на алюминии. Шмидт (Verfahren zur Erzeugung haltbarer Halogensilberschichten auf Aluminium. Schmidt Gerhard). Пат. ФРГ 931692, 16.08.55

Прочные слои галогенидов серебра на Al или Al-сплавах получают обработкой анодно-окисленного Al-материала (пропитанного известным способом галогенидом Ag) окислителем в присутствии галогенида. Перед окислением слой активируют к-той. Окислительный процесс повторяют после тщательного промывания водой. Пример: Al-материал, пропитанный галогенидом Ag, погружают в р-р H_2SO_4 или HNO_3 конц-ии $\leqslant 9\%$ для активации слоя на время $\leqslant 5$ мин. и промывают водой до удаления к-ты. Затем погружают в р-р окислителя (0,2%-ный р-р $KMnO_4$, содержащий HCl (к-ту) и KBr; 15%-ный р-р $K_3Fe(CN)_6$ и KBr). Промывают водой или погружают в раствор-восстановитель, напр. 3%-ный р-р $NaHSO_3$ или 5%-ный р-р H_2CrO_4, после чего операции могут повторяться. С. Т.

80206 П. Метод получения изолирующих слоев на электрически нагреваемых сопротивлениях (Method of producing insulating layers on electric heating resistances) [Loewe Opta A.-G.]. Англ. пат. 709955, 2.06.54

Спиралевидная нить накала катодно-лучевой трубки или электронной лампы покрывается изолирующим слоем окисла Al, Mn или Be со связующим в-вом $Al(OH)_3$ ($\sim$20%). Дополнительно могут быть добавлены $Mg(OH)_2$ или

XUM

Be(OH)$_2$. Покрытие изолирующим слоем можно наносить электрофоретическим методом. В. Б.

80207 П. Порошок для нанесения твердого металла на детали, особенно на полотна пил, применяемых для обработки камня, и способ его применения. Бальхаузен (Mélange pulverulent pour l'application de métal dur sur des matériaux de support, en particulier sur des lames de scies pour le sciage des pierres, et procédé d' application. Ballhausen Carl) [Deutsche Edelstahlwerke]. Франц. пат. 1071101, 25.08.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 28, 6614 (нем.)]

Порошок (П) состоит из 5—30% $CrBr_2$ (остальное Fe, Ni, Co). П может наноситься на детали пульверизатором или после добавки пластификаторов в виде пасты. Деталь доводится до или после нанесения П до высокой т-ры, лучше до т-ры сплавления смесей $CrBr_2$ с металлами (1000—1300°). В. Ш.

80208 П. Способ приготовления отбеливающего вещества. Пемзель (Verfahren zur Herstellung von Bleichstoff. Pemsel Hermann). Пат. ФРГ 921445, 20.12.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 25, 5869 (нем.)]

Al-квасцы, содержащие наряду с K также Fe, Co, Cr, Ni, Mn или другие тяжелые металлы, образующие квасцы, растворяют в воде, осаждают р-ром силиката, отделяют р-р и сушат осадок. Можно также подавать квасцы в твердом виде в р-р силиката. К р-ру солей, осаждаемых р-ром силиката, можно добавить соединения Mg. Осадки нагревают при т-ре значительно > 100° или прокаливают. Сухой осадок можно просеять на фракции по величине зерен. Г. Р.

См. также: Люминофоры 77414, 77416.

КОРРОЗИЯ. ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ

80209. Программа практической работы по коррозии. Филиберт (A practical corrosion service program. Philibert B. J.), Corrosion, 1956, **12**, № 4, 36—38 (англ.)

Общие соображения по методике изучения явлений коррозии. Т. П.

80210. Коррозия и коррозионные испытания. Везер (Korrosion und Korrosionsprüfung. Waeser Bruno), Werkstoffe und Korrosion, 1956, **7**, № 5, 256—261 (нем.)

Обзор по коррозионной стойкости промышленных строительных материалов, цветных и черных металлов в обычных условиях службы. Рассматриваются некоторые принятые способы антикоррозионной защиты. Библ. 51 назв. А. Ш.

80211. Замечания по статье Хадсона, Станнерса «Защита железа и стали металлическими и неметаллическими покрытиями» II. Хор (Correspondence on the paper «The protection of iron and steel by metallic and non-metallic coatings — II», by Hudson J. G., Stanners J. F.) Haar T. P.), J. Iron and Steel Inst. (London), 1954, **177**, № 2, 246—248 (англ.)

К РЖХим, 1954, 33595.

80212. Потенциалы активирования сплавов Fe-Cr и их связь с химической стойкостью в серной кислоте. Роха, Леннарц (Die Aktivierungspotentiale von Eisen-Chrom-Legierungen und ihre Beziehungen zu der chemischen Beständigkeit in Schwefelsäure. Rocha Hans-Joachim, Lennartz Gustav), Arch. Eisenhüttenwesen, 1955, **26**, № 2, 117—123 (нем.)

Были изучены Fe-Cr-сплавы с содержанием Cr в 2,5—25%, литой и электролитич. Cr, значения E_a которых измерялись в р-рах H_2SO_4 разной конц-ии, охватывающие область pH 0—5. Дополнительно были использованы данные (Бониффер Франк Z. Elektrochem, 1951, 55, 180) для чистого карбонильного Fe. Потенциал активирования E_a отвечает переходу пассивного состояния в активное при понижении плотности анодного поляризующего тока или же катодной поляризации. Установлено, что E_a зависит от состава р-ра и самого сплава. Для любых сплавов Fe = Cr и чистых Fe и Cr справедливо ур-ние: $E_a = E_a^0 + 0{,}058 / n \lg a_{H^+}$. У чистых Fe и Cr значения E_a^0 различаются почти на 0,9 *b*. Для Fe E_a^0 имеет высокое положительное значение, которое понижается по мере увеличения процента Cr в сплаве, следуя S-образной кривой. Наибольшие изменения E_a^0 претерпевает при содержании 11—12% Cr. Одновременно и одинаковым образом изменяется фактор *n* от 1 для Fe до 0,5 для Cr. Соответственно у сплавов Fe-Cr наклон прямой E_a — pH больше, чем для H-электрода. Этот факт, по мнению авторов, служит причиной существования границы, которой область активного, нестабильного состояния при $E_a < E_h$ отделена от промежуточной области метастабильного состояния, когда $E_a > E_h$ (E_h — равновесный потенциал H-электрода). Метастабильная область с другой стороны, граничит с областью устойчивого пассивного состояния, переход к которому происходит в том случае, когда при увеличении pH стационарный потенциал сплава приближается к E_a и вследствие так называемого самопассивирования скачком достигает высоких положительных значений. А. Ш.

80213. Влияние действия длинного проводника, являющегося замкнутым гальваническим элементом, на работу местной пары. Поп (Effect of long cell action on local cells. Pope Robert), Corrosion, 1956, **12**, № 4, 31—32 (англ.)

Установлено, что в зависимости от местоположения местной пары по отношению к длинному проводнику последний может как усилить, так и уменьшить коррозию. Коррозия усиливается, если местная пара расположена в анодной зоне, и уменьшается, если она находится в катодной зоне электролита, примыкающего к длинному проводнику. Влияние последнего иллюстрируется при помощи поляризационных диаграмм. И. Л.

80214. Пассивация хромистых сталей в 6,5%-ной HNO_3, сернокислом растворе $CuSO_4$ и водопроводной воде. Кариус (Passivierung von Chromstählen in 6,5-prozentiger Salpetersäure, schwefelsaurer Kupfersulfatlösung und Leitungswasser. Carius Carl), Arch. Eisenhüttenwesen, 1955, **26**, № 12, 769—776 (нем.)

Рассматривается вопрос о возможности посредством систематич. измерений скорости коррозии (СК), стационарных потенциалов $E_{ст}$ и потенциалов перехода от пассивного состояния к активному $E_п$ точно установить миним. содержание Cr в малоуглеродистой стали, необходимое для полной пассивации последней. Исследование сплавов с содержанием 2—27% Cr в 6,5%-ной HNO_3, подкисленном р-ре 1 н. $CuSO_4$, водопроводной воде и 2 н. H_2SO_4 дало следующие результаты: СК в 6,5%-ной HNO_3 зависит от кол-ва Cr, а также изменяется со временем, образуя максимум в течение 1 часа после погружения. При увеличении содержания Cr до 8—10% СК резко снижается, достигая в интервале 10,1—11,9% весьма малых, но уже постоянных значений 1,5—3,7 *г/м² час*. Эту область автор называет промежуточной между активным и пассив-

XUM

ным состоянием. Граница полной коррозионной стойкости в 6,5%-ной HNO_3 лежит между 13,45 и 15,9% Cr и отодвигается в сторону менее легированных сплавов при увеличении продолжительности испытаний или в более конц. р-рах HNO_3. С электрохим. точки зрения поверхность пассивированной Cr-стали вследствие адсорбции O_2 обладает свойствами кислородного электрода. Кривые зависимости $E_{ст}$ от процента Cr в интервале 13,95—14,45% Cr обнаруживают скачок в сторону положительных значений, которому соответствует излом в противоположную сторону кривой $E_п$ — процент Cr. Устойчивое пассивное состояние, как это вытекает из сопоставления кривых $E_{ст}$ и $E_п$ наступает при $E_{ст} > E_п$, поэтому его граница определяется точкой пресечения указанных кривых. Эта точка соответствует 14,45% Cr для ферритной стали с содержанием до 0,1% С. Отмечено также влияние содержания С в стали и условий термообработки: с увеличением процента С способность к пассивации Cr-сталей понижалась. Закалка от 980° (масло) способствует пассивации по сравнению с отожженными образцами. А. Ш.

80215. **Метод пассивирования ферросплавов для электродных покрытий. Иванишко С. А.**, Сб. рац. предлож. М-во электротехнич. пром-сти СССР, 1956, № 3 (61), 9—10

Для предотвращения р-ции между ферромарганцем и ферросилицием, с одной стороны, и Na_2SiO_3, вводящимся в сухую шихту для получения замеса электродных покрытий, с другой, к Na_2SiO_3 добавляется $K_2Cr_2O_7$ в кол-ве 2 *г/л* воды, идущей на разбавление жидкого стекла. При этом методе отпадает необходимость в прокаливании электродов и повышается степень пассивации при отсутствии потерь ферросплавов, имеющем место при прокаливании. Высказано предположение о механизме процесса пассивации. И. Л.

80216. **Коллоидно-химические явления на поверхности металлов и торможение коррозии в солевых растворах. XIII. Химический и фазовый состав продуктов окисления железа в растворах бикарбоната и карбоната калия. Ошис З., Лепинь Л.**, Изв. АН ЛатвССР, 1955, № 7, 119—126 (рез. лат.)

Установлен следующий состав продуктов коррозии (ПК) Fe в р-рах K_2CO_3 (**I**) и $KHCO_3$ (**II**). В 0,01 н. р-рах **I**: смесь $FeCO_3 + \alpha$-FeO (OH); в более разб. р-рах в состав ПК входит в основном γ-FeO (OH). В р-рах **II** ПК является α-FeO(OH) при конц-ии $> 0,01$ н. в более разб.— смесь $\alpha + \gamma$-FeO(OH). Сделан вывод о торможении скорости коррозии Fe в карбонатных р-рах вследствие образования отрицательно заряженных колл. частичек $FeCO_3$ электрофоретич. блокировкой анодных участков. Сообщение XII см. РЖХим, 1955, 36388. А. Ш.

80217. **Защита молибдена от окисления. Херзиг, Бланчард** (Protecting molybdenum from oxidation. Herzig Alvin J., Blanchard James R.), Metal Progr., 1955, 68, № 4, 109—114 (англ.)

Рассматриваются методы защиты молибдена от окисления, которое особенно быстро происходит при т-рах $> 675°$. Гальванич. покрытия Cr и Cr-Ni-сплавами на изделиях сравнительно сложной формы пригодны лишь для т-р не $>1100°$. Предположительно для изделий простой формы можно будет применить металлич. обкладку, что даст возможность использования Mo при т-рах $> 1000°$. Разрабатываются покрытия сложных составов, наносимые методом распыления, для т-р до 1315°. Эти покрытия обладают меньшей хрупкостью, чем керамич., но они менее пластичны, чем металлич. Наилучшие результаты были получены со сплавами (в %): I. Si 40,55, Cr 55,96, Al 0,44 и Fe 1,40; II. Si 4,01, Cr 12,07, Ni 79,16, B 2,36, Fe 4,13, C 0,46; III. Si 4,33, Cr 15,29, Ni 72,19, B 2,77, Fe 4,41, C 1,02 и IV. Si 3,5, Ni 93,25, B 2,25, C 1,00. Для т-р $>1315°$ в условиях отсутствия термич. и механич. ударов и высоких механич. напряжений перспективными являются керамич. покрытия и покрытия из дисилицида молибдена. И. Л.

80218. **Коррозия в напряженном состоянии и релаксация высокоуглеродистой стальной проволоки, применяющейся для предварительно напряженного железобетона. Швир** (Stress corrosion and relaxation of high carbon steel wire for prestressed concrete. Schwier Fritz), Wire and Wire Prod., 1955, 30, № 12, 1473—1479, 1519—1521 (англ.)

Исследование стойкости против коррозионного растрескивания и релаксации нескольких марок проволоки, которые изготовлены из высокоуглеродистой нелегированной стали и легированной, предназначенной для предварительно напряженного железобетона, показало, что проволока, отпущенная в масле, обладает значительно меньшей стойкостью, чем обычно применяющаяся проволока со снятыми внутренними напряжениями. Основными причинами этого являются наличие высоких напряжений и большой протяженности границ зерен в проволоке, отпущенной в масле. Такую проволоку можно рекомендовать только для условий, в которых коррозионное растрескивание не может происходить. Исследование релаксации после 1000-часового воздействия различных напряжений на проволоке после протяжки и на проволоке, у которой после протяжки были сняты внутренние напряжения, показало, что при напряжениях, не превышающих 70% предела прочности, наилучшие результаты дает проволока со снятыми внутренними напряжениями. Поведение проволоки из высокоуглеродистой стали, легированной Mn (0,8—1,0%) и Si (0,75—0,85%), со снятыми внутренними напряжениями при испытаниях на ползучесть было особенно благоприятным. И. Л.

80219. **Способы повышения коррозионноусталостной прочности стали. Рябченков А. В.** В сб.: Повышение долговечности машин. М., Машгиз, 1956, 41—49

Исследование на машине ЦК-2 влияния комбинированных сдособов повышения коррозионноусталостной прочности (КУП) стали 45, состоявших из поверхностного упрочнения (наклеп дробью, обкатка роликами и поверхностная закалка с нагревом ВЧ-током) и одного из дополнительных методов: электролитич. хромирование, протекторная защита, анодное покрытие (в качестве коррозионной среды применялся 3%-ный NaCl), показало, что поверхностное упрочнение и последующее электролитич. хромирование резко повышает КУП стали. Этот комбинированный способ имеет большое практич. значение для деталей, подвергающихся в эксплуатации одновременно износу, переменным нагрузкам и коррозии. Zn-протекторы и Zn-покрытие также повышают КУП стали, причем покрытие более эффективно в этом отношении. И. Л.

80220. **Коррозионное разрушение сварных соединений нержавеющих сталей типа 18-8 по линии сплавления. Медовар Б. И., Лангер Н. А.**, Автомат. сварка, 1955, № 6, 85—95

Указывается, что в сварных образцах с однопроходными односторонними автоматными швами без термич. обработки после сварки ножевая коррозия (НК) обнаруживается очень редко; при двусторонних однопроходных швах НК, как правило, не поражает основного металла со стороны шва, сваренного во вторую очередь, но может быть обнаружена на границе первого шва. НК, наблюдаемая в некоторых средах (HNO_3, 10% $H_2SO_4 + CuSO_4$, H_2SO_4) на сталях 1Х18Н9Т, Х18Н11Б и Х18Н12М2Т, имеет межкристаллитный характер. В образцах с аустенитными швами НК основного металла сопровождается разрушением рядом лежащего сварного шва. В образцах с аустенитно-ферритными швами такое разрушение металла шва не происходит. НК может развиваться независимо от степени измельчения аустенитной стали. При нагреве стабилизированных сталей до высоких т-р начинается растворение карбидов стабилизирующих компонентов. После быстрого

охлаждения остается аустенитная структура с повышенной конц-ией С на границах зерен. При последующем отпуске на границах зерен происходит распад аустенита, сопровождающийся выпадением карбидов Cr. Высказывается соображение, что неоднородность, заключающаяся в наличии в зернах аустенита ферритных участков дендритной формы, способствует НК. Диффузия С и стабилизирующих элементов из стали в шов также оказывает влияние на появление склонности к НК. Для предотвращения НК авторы рекомендуют повышение содержания стабилизирующих элементов в стали, применение 2-фазовых аустенитно-ферритных сталей со строчечным расположением первичного феррита, применение режимов сварки, при которых околошовная зона близ рабочего шва не подвергается воздействию опасных т-р при сварке других швов, и стабилизирующий отжиг сварных соединений сталей типа 18-8. И. Л.

80221. Коррозионная стойкость и механические свойства хромо-никеле-марганцовистых нержавеющих сталей. Льюла, Реншоу (Corrosion resistance and mechanical properties of Cr-Ni-Mn stainless steels. Lula R. A., Renshaw W. G.), Metal Progr., 1956, **69**, № 2, 73—77 (англ.)

Исследования свойств хромо-никеле-марганцовистых нержавеющих сталей марок 201 ($C \leqslant 0,15$, Mn 5,5—7,5, Cr 16—18, Ni 3,5—5,5, $N \leqslant 0,25\%$) и 202 ($C \leqslant 0,15$, Mn 7,5—10,0, Cr 17,0—19,0, Ni 4,0—6,0, $N \leqslant 0,25\%$) показали, что при т-рах прокатки они обладают аустенитной структурой. С повышением в стали содержания Cr необходимо дальнейшее увеличение содержания Ni. При холодной обработке давлением сталь марки 201 легко приобретает высокую механич. прочность, вследствие образования как мартенсита, так и наклепа. Относительное удлинение, ударная вязкость, сопротивление усталости и технологич. свойства сталей 201 и 202 такие же, как и у обычных сталей типа 18-8. Mn не оказывает значительного влияния на стойкость рассматриваемых сталей в кипящей 65%-ной HNO_3. Для повышения коррозионной стойкости Cr-Mn-Ni-сталей можно увеличить содержание Cr в них до 20%. Увеличение содержания Ni также способствует повышению коррозионной стойкости. По стойкости в CH_3COOH, H_2SO_3 и H_3PO_4 стали марок 201 и 202 не уступают сталям типа 18-8. Mn ухудшает стойкость сталей против язвенной коррозии, напр., в р-рах хлоридов. Рассматриваемые стали, как и стали типа 18-8, подвержены коррозионному растрескиванию. Cr-Mn-Ni-нержавеющие стали менее склонны к межкристаллитной коррозии в результате кратковременного нагрева в зоне опасных т-р, чем стали 18-8. Так, содержание С в Cr-Ni-Mn-сталях может доходить до 0,065%; при этом в упомянутых условиях склонность к межкристаллитной коррозии не наблюдается. И. Л.

80222. Избирательная коррозия алюминия в алюминиевой бронзе. Шаслер, Наполитан (Dealuminization of aluminum bronze. Schussler Mortimer, Napolitan D. S.), Corrosion, 1956, **12**, № 3, 25—30 (англ.)

Описан случай избирательного растворения Al из гайки вентиля цилиндра, изготовленной из Al-бронзы и находившейся в контакте с водн. р-ром HF. Лабор. опыты, проводимые в 48%-ной HF с однофазной и двухфазной Al-бронзами с различными относительными содержаниями α- и $\varkappa$-фаз, показали, что только α-бронза является стойкой против избирательного выщелачивания из Al. Изготовление вентиля из α-Al-бронзы и изменение конструкции вентиля таким образом, что необходимость в соединительной гайке отпала, ликвидировали случаи выщелачивания Al из бронзовых вентилей, соприкасавшихся с HF. И. Л.

80223. Влияние нагартовки и термической обработки на скорость растворения чистого и загрязненного алюминия в растворах кислот и щелочей. Страуманис, Ван (The effect of cold work and heat treatment on the rate of dissolution of pure and of impure aluminum in acids and bases. Straumanis M. E., Wang Y. N.), Corrosion, 1956, **12**, № 4, 39—44 (англ.)

Исследования скорости растворения (СР) Al (99,99%), прокатанного в холодном состоянии и рекристаллизованного при 400—575° в 1 н. HF, показали, что СР отличаются между собой лишь незначительно. Также нет разницы в СР между образцами, вырезанными под различными углами к направлению проката. Аналогичные результаты были получены при испытаниях Al (99,998%) в 0,5 н. $Ba(OH)_2$. Более высокая СР наблюдалась только в случае образцов, обработанных в холодном состоянии под молотом. СР Al, содержащего 1 или 2% Cu, зависит от режима термич. обработки. Если при нагартовке в Al не образуются трещины, то нагартовка, по-видимому, не оказывает влияния на СР Al в р-рах HF и $Ba(OH)_2$. И. Л.

80224. Исследования в области коррозии металлов. Картледж (Studies in corrosion. Cartledge G. H.), Scient. Amer., 1956, **194**, № 5, 35—40 (англ.)

Исследования водопроводной воды, содержащей пертехнециат калия ($KTcO_4$) в очень малых кол-вах, показали, что последний является активным замедлителем коррозии Fe, превышающий защитные свойства хроматов. Он эффективен при 230° при содержании пертехнециата в кол-ве 0,0005%. Радиоактивность Tc дает возможность использовать его для решения теоретич. вопросов. При защите Fe от коррозии пертехнециатом на поверхности металла выделяется TcO_2 в кол-вах значительно меньших, чем требовалось бы для образования монослоя. Это кол-во не зависит от времени пребывания в р-ре. По мнению автора, механизм замедляющего действия пертехнециата, а также хромата заключается в том, что в ионе пертехнециата (TcO_4^-) некоторые из электронов атома Tc от него отделились и перешли к атомам кислорода, т. е. центр иона оказывается сильно заряженным; будучи адсорбированным на металлич. поверхности, он может притягивать к себе свободные электроны и, таким образом, дезактивировать эту поверхность. Критически рассмотрен взгляд Эванса и Хора, а также взгляд Юлига о механизме замедляющего действия хроматов на коррозию металлов. И. Л.

80225. Коррозия конструкционных материалов, вызываемая галогенпарафином. Долежал (Korose konstrukčních materiálu halogenparafiny. Doležel B.), Chem. prumysl, 1956, **6**, № 4, 167—168 (чеш.)

Опытные данные показали, что хлористые и бромистые производные метана и этана (ГП): метилхлорид, метилбромид, хлороформ, четыреххлористый углерод, трихлорэтилен, четыреххлористый этан разрушают Al и его сплавы. Эти соединения в соприкосновении с Al взрывоопасны. Фтористые производные метана и этана к Al более инертны. Действие ГП на легированные стали 18-8 Cr — Ni, 18-8 Cr-Mo и 18-9 Cr-Ni-Mo незначительно. Ag, Ni, Pb, Sn и Cu при нормальной т-ре достаточно устойчивы к ГП. При т-ре кипения ГП эти металлы нестойки. Низкоуглеродистая сталь, Mg и Zn неустойчивы к ГП. Механизм р-ции металла с ГП теоретически можно объяснить способностью атома углерода ГП легко вступать в р-цию и замещаться другими металлами или элементами. В основном р-ция, в случае поглощения углеродом одного электрона, идет по ур-нию:

$$M^{(+)} + e + R - X = M^{(+)}X^{(-)} + R^{*}.$$

В случае поглощения углеродом двух электронов р-ция идет по ур-нию:

$$2M^{(+)} + 2e^{(-)} + R - X = 2M^{(+)} + X^{-} + R^{*}.$$

Полученный органич. анион вступет в р-цию с катионом

XUM

металла, образуя металлоорганич. соединение:

$$R^{(-)} + M^{(+)} = R - M$$ Р. Н.

80226. Изучение коррозии контейнеров для аэрозоля. Фултон (Corrosion studies on aerosol containers. Fulton R. A.), Soap and Chem. Specialties, 1956, **32**, № 2, 163, 165, 193 (англ.)

Рассмотрены причины коррозии (К) контейнеров под действием аэрозолей. Так, сталь корродирует при действии р-ра аэрозоля в CH_3Cl при содержании в нем влаги 0,05%. Содержание в р-ре ДДТ вызывает отщепление из последнего HCl и образование в металле глубоких язв. Органич. фосфористые инсектициды (тетраэтилпирофосфат и паратион) в р-ре CH_3Cl корродирующе действуют на сталь, в особенности при содержании $H_2O > 0,05\%$. В ряде случаев К контейнеров ускорялась вследствие разложения NH_4Cl-флюса, применявшегося при пайке. Наличие в дихлородифторметане > 250—450 *мг/л* H_2O вызывало К верхней части контейнеров. Замена части экстракта пиретрума на ДДТ также усилила К. Отмечена К контейнеров, загружаемых в сырую погоду, и отсутствие ее в сухую погоду. Для борьбы с К испытаны лаки и проведено лужение внутренней поверхности контейнеров. Клапаны из Al, стали и латуни защищались никелированием, хромированием. Al подвергался анодированию. Установлено, что во всех случаях поверхность контакта металла с паровой фазой подвергалась сильной К. При хранении контейнеров вентилями книзу К клапанов не наблюдалась; при обратном положении всегда клапаны корродировали. Бронзовые клапаны почти не подвергались К, даже при содержании > 200 *мг/л* H_2O. Al-корпуса клапанов сильно разъедались при > 140 *мг/л* H_2O. Стальные клапана разъедались при > 150 *мг/л* H_2O. Хорошую защиту стали дает Zn, даже если он переходит в р-р, pH которого при этом повышается до 8,5. Широко применяются лужение контейнеров и (за последнее время) органич. покрытия. Перечислены рекомендуемые методы коррозионных испытаний контейнеров в условиях воздействия аэрозолей. А. М.

80227. Влияние трикрезилфосфата на отложение свинца на свечах авиационных моторов. Максимович, Радакович (Uticaj tetraetilfosfata na taloženje olova na svećice avio-motora. Maksimovič Radoslav, Radakovič Ilinka), Tehnika, 1956, **11**, № 3, 421—426 (серб.; рез. франц.)

Указывается, что добавка бромистого и хлористого этила к тетраэтилсвинцу уменьшает отложение Pb на 95% на некоторых деталях бензиновых двигателей. Добавка трикрезилфосфата (**I**) уменьшает отложение Pb до минимума. Образующийся осадок из соединений с малой электропроводностью легко удаляется с поверхности. Испытания бензина B-95 с **I** дали лучшие результаты, чем для бензина 100/130. Оптимальная конц-ия **I** соответствует теоретич. эквиваленту 0,2. Однако результаты с теоретич. эквивалентом 0,13 не дают заметной разницы. Для окончательных выводов рекомендуется определить влияние конц-ии **I** на разные типы моторов, провести опыты по применению различных материалов для улучшения сгорания и уменьшения осадков при употреблении бензина B-67. Т. Ш.

80228. Коррозия некоторых конструкционных материалов для ядерных реакторов. Бегушевский (Korozja niektórych konstrukcyjnych materiałów reaktorowych. Bieguszewski Z.), Przem. chem., 1956, **12**, № 4, 191—194 (польск.)

Рассмотрены вопросы применения графита, Be и Zr при изготовлении ядерных модераторов и рефлекторов. Положительными свойствами графита являются высокая прочность при высоких т-рах, исключительно высокая т-ра плавления и отсутствие структурных изменений под влиянием термич. напряжений. Его недостатки: незначительная стойкость против облучения (особенно при низких т-рах), а также низкая коррозионная стойкость при высоких т-рах против ряда материалов (O_2, H_2, F, H_2O-пар, CO_2). Особый интерес представляет коррозионное действие на графит жидкого Na и K-Na-сплава, которые могут применяться для охлаждения стержня реактора. При 450—900° NaC не образуется, но расплав Na вызывает коррозию графита. Для отделения Na от графита рекомендуются ограждения из Zr. Облучение графита в реакторе вызывает изменение его проводимости, параметров пространственной решетки и физ. размеров. Вредное влияние облучения можно уменьшить тепловой обработкой облученного графита. Более пригодным материалом признан Be благодаря низкой активности поглощения термич. нейтронов (0,009 *барн* на 1 атом), высокой активности рассеивания, невысокому уд. весу и достаточной теплопроводности. Недостатки Be: незначительная ковкость, сложность произ-ва, дороговизна, токсичность и плохие коррозионные свойства в ряде реагентов. В ядерной технике могут быть использованы BeO и BeC_2, которые отличаются хрупкостью, но устойчивы по отношению к термич. напряжениям и обладают хорошими коррозионными свойствами. Для улучшения коррозионных свойств BeC_2 рекомендуется керамич. покрытие, покрытие глазурью или Pt. Достоинствами Zr являются: низкая активность поглощения тепловых нейтронов (0,18 *барн* на 1 атом), высокая т-ра плавления, высокая коррозионная стойкость, а также хорошие механич. и пластич. свойства. Основной недостаток Zr заключается в постепенном снижении механич. прочности и коррозионной стойкости с ростом т-ры. Кроме того, на ядерные свойства Zr вредно влияют примеси Hf, которые следует в процессе произ-ва удалять. Для улучшения коррозионных свойств Zr, содержащего вредные примеси, применяют электролитич. покрытия Fe и Ni. Полезно также термодиффузионное введение таких металлов, как Cu, Mo, Pt, Ag и Ta. Прекрасной коррозионной устойчивостью в большом интервале т-р обладает сплав Zr состава (в %): Sn 1,5, Fe 0,12, Cr 0,1, Ni 0,05, с содержанием меньше $60 \cdot 10^{-4}\%$ азота. В. Л.

80229. Борьба с накипеобразованием и коррозией в установках для отопления и горячего водоснабжения. Койеман (Stein-und Korrosionsbekämpfung in Heizungs- und Warmwasserversorgungsanlagen. Koyemann H. E.), Chem. Rundschau, 1956, **9**, № 7, 163—165 (нем.)

С целью борьбы с коррозией и накипеобразованием в установках(У) для отопления теплой водой со стальными радиаторами рекомендуется поддерживать содержание в воде хроматов в пределах 0,2% CrO_3 (в начальный период — 0,6% CrO_3) при $pH \leqslant 6,5$. При этом постепенно растворяется и старая накипь. В У горячего водоснабжения с замкнутым циклом pH поддерживается в пределах 8,5—9, при одновременном хим. обескислороживании воды гидразином или Na_2SO_3 при избытке последнего в 10 *мг/л* SO_2, а гидразина — 2 *мг/л*. В У со смешивающим паровым подогревом воды рекомендуется подщелачивание и дозировка N_2H_4 или Na_2SO_3. В отопительных У низкого давления следует применять добавку Na_3PO_4 и термич. или хим. дегазацию воды. На крупных У применяют для предотвращения накипеобразования докотловую обработку воды. В У горячего водоснабжения при т-ре воды < 80—85° рекомендуется добавлять к воде 2 *г/м³* полифосфатов при более высокой т-ре и большой продолжительности пребывания воды в системе; дозировку фосфатов удваивают. Для защиты от коррозии в этом случае можно применять ортофосфаты (напр., Na_2HPO_4) и силикаты или оцинкованные стальные трубопроводы. Для защиты стальных трубопроводов рекомендуется обескислороживание воды Na_2SO_3 и гидразином и, в случае надобности, подщелачивание NaOH или фильтрование воды через магномассу. Связывание кислорода каталитически ускоряется добавкой небольшого кол-ва $KMnO_4$. А. М.

80230. Коррозия танкеров. II. Методы борьбы с коррозией. Джапп (Corrosion in tankers. II. Methods of corro-

sion control. Jupp William B.), Shippl. World, 1954, **130**, № 3167, 284—285 (англ.)

Сообщение I см. РЖХим, 1954, 44146.

80231. Обобщение данных по коррозии металлов под воздействием сероводорода при высоких температурах.— (Collection and correlation of high temperature hydrogen sulfide corrosion data.—), Corrosion, 1956, **12**, № 5, 33—54 (англ.)

Обобщенные выводы спец. комиссии Национальной ассоциации инженеров-коррозионистов США по вопросам коррозии металлов под воздействием H_2S при высоких т-рах сводятся к следующему. Слой сульфида, образующийся на сталях, полупроницаем и поэтому мало замедляет скорость коррозии (СК). Скорость образования сульфида, по-видимому, определяется диффузионными процессами. Основными факторами, влияющими на СК в атмосфере, содержащей H_2S, являются т-ра и парц. давление H_2S. Продолжительность пребывания металла в атмосфере H_2S играет роль лишь в первые дни, когда СК очень велика. По истечении недели СК стабилизируется. Чередующиеся нагрев и охлаждение, а также пребывание металла в окислительных и восстановительных условиях крайне вредно для металла. В газовых смесях, в которых основной агрессивной составляющей является H_2S, СК углеродистой и Cr-Mo-сталей одинаковы. Стали с 12% Cr обладают несколько большей стойкостью. Нержавеющие Cr-Ni-стали обладают высокой стойкостью, хотя их стойкость неабсолютна. Очень высокая стойкость в рассматриваемых условиях у Al, Fe-Al-сплавов и у различных покрытий, богатых Al. В большинстве установок по сероочистке газ содержит ~ 5% H_2S. Для тех участков сероочистки, где требуется повышенная стойкость, обычно применяют нержавеющую сталь типа 18-8. В некоторых случаях требуются стали с более высокой коррозионной стойкостью. В этих случаях использование сталей типа 18-8 предпочтительнее применения стали с 12% Cr. Al-покрытия на углеродистых и легированных сталях, наносимые различными методами, себя хорошо зарекомендовали. И. Л.

80232. Коррозия упакованных изделий. Пейн (Corrosion of packaged articles. Paine F. A.), Corros Technol., 1956, **3**, № 6, 191—193 (англ.)

При выборе способа упаковки изделий как средства временной защиты при хранении и транспортировке автор рекомендует учитывать следующие 5 факторов: 1) стоимость упаковки не должна превышать стоимости изделий; 2) изделие должно быть освобождено от загрязнений до упаковки; 3) упаковка не должна применяться там, где необходима постоянная защита; 4) следует принимать во внимание склонность изделия к коррозии, климат, продолжительность хранения; 5) упаковочные материалы не должны содержать в-в, обладающих агрессивными свойствами (соли и др.). Т. Ш.

80233. Применение новых методов для исследования коррозионных явлений в котельной стали. Ханлон (Modern analytical techniques control corrosion of boiler steel. Hanlon R. T.), Mod. Power and Engng, 1956, **50**, № 3, 82—87 (англ.)

Обзор по исследованию отложений в котлах, характера и причин изменений в структуре котельной стали (сфероидизация, обезуглероживание), а также причин разрушений стали (образование закаленной структуры, межкристаллитное окисление при высоких т-рах, щел. хрупкость, усталость). Приводятся общие сведения по влиянию отложившихся солей и железных окислов на теплопередачу, возможность ускорения и замедления коррозии и др. И. Л.

80234. Коррозия железа под воздействием натрия, загрязненного кислородом. Хорсли (Corrosion of iron by oxygen-contaminated sodium. Horsley G. W.), J. Iron and Steel Inst. (London), 1956, **182**, № 1, 43—48 (англ.)

Изучение коррозии Fe, вызванной наличием Na_2O в расплавленном Na при 800°, показало, что для образования значительного кол-ва продуктов коррозии содержания в Na 0,03% O_2 недостаточно. При испытаниях в Na, содержащем 5% O_2, наблюдалась интенсивная коррозия Fe. При помощи рентгеноструктурного анализа образовавшейся окалины выяснено, что продуктом коррозии, образующимся на Fe, является $(Na_2O)_2 \cdot FeO$, стабильность которого в расплавленном Na зависит от активности кислорода, растворенного в металле. Возможно образование соединений с более высоким содержанием FeO, чем в $(Na_2O)_2 \cdot FeO$, но чем выше содержание FeO в соединении, тем в присутствии расплавленного Na оно менее стабильно. И. Л.

80235. Исследование влажности обмазок для электродов из аустенитных модифицированных сталей типа 18-8. Джоханнес, Смит, Райнхарт (Coating moisture investigations of austenitic electrodes of the modified 18-8 type. Johannes K. P., Smith D. C., Rinehart W. G. Weld. Res. Council Bull. Ser., 1955, № 21, 18 pp.) (англ.)

Исследование скорости поглощения влаги обмазками для электродов из аустенитных модифицированных сталей типа 18-8 в зависимости от относительной влажности окружающей среды и т-ры показало, что поглощение влаги у различных обмазок разное, что зависит от характера сырья и методов приготовления обмазок. На логарифмич. кривых зависимости поглощенной влаги от времени имеется прямолинейный участок. В результате одночасовой сушки в хорошо вентилируемой печи при 150° обеспечивается удаление влаги в степени, достаточной для получения удовлетворительных результатов сварки. Длительная сушка при меньшей т-ре или сушка при более высокой т-ре может вызвать хрупкость обмазки и образование трещин. Хранение электродов при ~ 20° при относительной влажности $\leqslant 50\%$ не приводит к избыточному поглощению влаги. По результатам исследования влажности большой разницы между обмазками с содержанием $TiO_2 < 8$ и $> 16\%$ не наблюдается. Опыты по сварке показали, что в случае применения обмазки с большим содержанием TiO_2 пористость в шве образуется при меньшем содержании влаги, чем в случае применения обмазки с меньшим содержанием TiO_2. И. Л.

80236. Коррозия легких сплавов. Круликевич (Korozja stopów lekkich. Królikiewicz T.), Wojskowy przegl. lotn., 1956, **10**, № 7, 77—81 (польск.)

Обзор. В. Л.

80237. Коррозия алюминия. Годард (The corrosion behavior of aluminum. Godard Hugh P.), Corrosion, 1955, **11**, № 12, 54—64 (англ.)

Рассматриваются общие вопросы коррозии Al и способов защиты его в эксплуатационных условиях. Описаны явления коррозионного растрескивания Al, точечной и межкристаллитной коррозии, подземной коррозии и пр. Т. И.-К.

80238. Коррозия цветных металлов в теплообменниках и вспомогательном оборудовании. Кемпбелл (The corrosion of non-ferrous metals in heat-exchange systems and ancillary equipment. Campbell Hector S.), J. Instn. Heat. and Ventilat. Engrs, 1956, **23**, March, 469—475 (англ.)

Рассматриваются коррозии Cu, латуни, Al и оцинкованной стали в условиях воздействия горячей и холодной воды, конденсата, продуктов сгорания и пр., а также условия предотвращения точечной коррозии Cu естественными замедлителями коррозии воды или добавкой к воде химически родственных в-в в кол-ве 1—2 ч. на 1 млн. Указаны оптимальные условия применения оцинкованной стали в водн. системах, условия точечной коррозии Al и оцинкованной стали при наличии в системе Cu-трубопроводов. Рассмотрены вопросы ударной коррозии и при-

ХИМ

водятся данные по средней скорости воды, допустимой для различных металлов. В. Л.

80239. Выветривание бронз в песчаных почвах. Гейльман (Verwitterung von Brozen in Sandboden. Geilmann W.), Angew. Chem., 1956, **68**, № 6, 201—211 (нем.; рез. англ., франц.)

Исследование процесса растворения бронз различного состава в гумусовых песчаных почвах показало, что конечным продуктом выветривания бронз является более или менее чистая оловянная к-та, содержание которой доходит до 78%. Содержание Cu постоянно уменьшалось и в некоторых образцах составляло только десятые процента. Pb, Zn и Ni почти полностью растворялись и, если они обнаруживались, то только в ничтожных кол-вах. Установлено присутствие заметных кол-в окислов Sb и As. Сульфаты находились в небольших кол-вах или совсем отсутствовали. Содержание CO_2 обнаруживало заметные колебания. Исследования показали, что на скорость растворения бронзы в первую очередь, очевидно, влияет содержание в почвенных водах CO_2 и O_2. Различие в составе одинаковых бронз, находившихся в различных почвах, должно быть отнесено главным образом за счет состава почвенных водн. р-ров. В. П.

80240. Стойкость твердых сплавов в газовой среде. Бош (Die Beständigkeit von Hartstoffen qegen gase. Boosz H.-J.), Metall, 1956, **10**, № 3-4, 130—136 (нем.)

Исследовано поведение SiC, TiC, TiN, ZrC, ZrN, TaC, TaN, Cr_3C_2, CrN и WC в среде H_2O (пар), CO, CO_2, HCl (газ), O_2 и N_2, а также поведение WC в среде H_2. Подсчитана энтальпия указанных р-ций и приведены графики зависимости ее от т-ры. Рассмотрены условия обезуглероживания, окисления и образования нитридов, а также цементации окислов в присутствии N_2. Библ. 57 назв. В. Л.

80241. Очистка металлов. Удаление окалины с поковок. Льюис (Metal cleaning with special reference to the removal of scale from forgings. Lewis K. G.), Metal Treatm. and Drop. Forging, 1954, **21**, № 107, 377—386 (англ.)

Обзор очистки поверхности металлов механич. методами. Рассматриваются процессы обдувки дробью, обработки абразивными в-вами, зернами риса и ореховой скорлупой. Описано оборудование для обдувки дробью с применением сжатого воздуха или использования центробежной силы. Положительные результаты были получены при применении дроби, изготовленной из термически обработанной и наклепанной проволоки, содержащей 0,6—0,7% C, предел прочности которой равен $\approx$ 175 *кг/мм²*. В результате обдувки дробью достигается, помимо снятия окалины, повышение предела усталости на 5 *кг/мм²*. Жидкостно-абразивную обработку поверхности осуществляют под давлением $\approx$ 8 *кг/см²*. Отмечается целесообразность удаления окалины при помощи гидрида Na. Библ. 27 назв. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 27789. Е. З.

80242. Обработка поверхности алюминия. Линикус, Крекел (Surface treatment of aluminium. Linicus W., Krekel P.), Metal. Ind., 1956, 88, № 10, 185—187 (англ.)

Обзор применяемых в настоящее время способов обработки поверхности Al. Описаны следующие способы: механич. обработка в барабанах, обработка струей из мельчайших гранул (порошка) Al, глубокое травление, хим. оксидирование, фосфатирование, обработка в хроматных р-рах, анодирование и последующее наполнение анодных пленок органич. синтетич. в-вами, непрерывное анодирование проволоки, лент, твердое хромирование, окраска, эмалирование, покрытие резиной. П. Щ.

80243. Металлизация в вакууме. Джерлетти (Metallizzazione sotto vuoto. II. Gerletti Marco), Galvanotecnica, 1953, **4**, № 4, 87—92 (итал.)

Сообщение I см. РЖХим, 1956, 49461. М. М.

80244. Некоторые замечания о свойствах и применении покрытой электролитически листовой стали. Смит, Тапп (Some aspects of the properties and uses of electrolytically coated sheet steel. Smith F. H., Tapp T. G.), Sheet Metal Inds, 1956, **33**, № 346, 99—106. Discuss. 106, 113 (англ.)

В машиностроительной пром-сти США широко используется листовая сталь, покрытая электролитически Zn, Sn, Cu, латунью или Ni (блестящим и матовым). Средняя толщина покрытий $\sim 4\ \mu$. И. Е.

80245. Диффузионное силицирование железа и стали. Ордина З. Г., Тр. Ленингр. технол. ин-та пищ. пром-сти, 1955, **12**, 290—307

Исследовался процесс силицирования поверхности железа ВИТ и углеродистых сталей марок Ст10, Ст40, У7, У12 в порошкообразных смесях (твердое силицирование) и в среде $SiCl_4$ (газовое силицирование). На основании проведенных опытов была выбрана силицирующая смесь оптимального состава (в %): FeSi 80, шамота с размером частиц 0,5—1,0 *мм*, 15 и NH_4Cl 5. Смесь подвергалась предварительному прокаливанию. Т-ра процесса 1000—1200°, продолжительность 6—12 час. При газовом силицировании в качестве источника кремния использовался $SiCl_4$, котрый получался воздействием хлора на FeSi. Скорость процесса силицирования зависит от скорости диффузии Si в металле и от скорости выделения атомов Si на поверхности образца. Установлено, что скорость подачи атомов Si при газовом силицировании наибольшая, так как содержание $SiCl_4$ в газовой фазе в течение опыта сохраняется постоянным. При этом получается максимально возможная толщина силицированного слоя. Глубина силицированного слоя растет с повышением т-ры и продолжительности силицирования, причем температурный фактор имеет бо́льшее влияние, чем фактор времени. Зависимость глубины слоя от т-ры выражается экспоненциальной кривой. Глубина силицированного слоя с увеличением содержания C в стали уменьшается. Микротвердость силицированных слоев на некоторой глубине или остается постоянной, или падает незначительно, а затем это падение принимает более резкий характер (у линии раздела). Изменение микротвердости по толщине слоя имеет прямую связь с изменением конц-ии Si в слое. Силицированные образцы железа ВИТ и Ст10 показали хорошую стойкость против газовой коррозии до 800° и высокую стойкость против коррозии в р-рах HNO_3 и H_2SO_4 при высоких т-рах (до т-ры кипения), что можно объяснить образованием на поверхности образцов защитной пленки SiO_2. П. Щ.

80246. Коррозия луженых консервных банок. Часть II. Диккинсон (Corrosion of tinplate by foods packed in cans. Part 2. Dickinson Denis), Corros. Technol, 1955, **2**, № 2, 49—51 (англ.)

Рассматриваются вопросы коррозии различными консервированными фруктами луженых консервных банок; влияние следов некоторых примесей, напр. серы; значение защитного лакокрасочного слоя и технологии произ-ва банок. Часть I см. РЖХим, 1955, 36400. О. К.

80247. Защита оцинкованных деталей от коррозии. Холл (La protection des pieces galvanisees. Hall W. L.) Galvano, 1955, **24**, № 226, 27—28 (франц.)

Обзор методов, применяемых для дополнительной защиты оцинкованных деталей от коррозии. Я. М.

80248. Применение двух новых алюминиевых покрытий. Смит (Two new aluminium coatings in use. Smith Arthur Q.), Industr. Gas (USA), 1955, **33**, № 10, 3—4, 22—23 (англ.)

Первый способ (известный под названием «Alumibond»), применяемый в авиационной и машиностроительной промсти для покрытия Al и Al-сплавами чугуна, углеродистых и легированных сталей, в том числе нержавеющих сталей, предусматривает образование промежуточного слоя интерметаллич. соединения Al и основного металла. Ребристые цилиндры авиационных моторов воздушного охла-

ждения сначала погружают в расплавленный Al, затем быстро переносят в изложницу, которую заполняют расплавленным Al. Глубина диффузионного слоя при этом ~25—38 μ, предел прочности промежуточного слоя ~ 12 *кг/мм*², сопротивление срезу ~ 5 *кг/мм*². Промежуточный слой обладает газонепроницаемостью и устойчивостью в условиях воздействия вибрационных нагрузок. Второй способ «Alumicoat» позволяет получить покрытие, защищающее основной металл от коррозии, в особенности в условиях воздействия высоких т-р. Этот процесс применяют для покрытия деталей самолетных реактивных двигателей, судовых котлов и экономайзеров, выхлопных патрубков дизель-моторов, оборудования крекинг-заводов и др. Толщина образующегося на поверхности изделий слоя чистого Al 15—180 μ. Такое покрытие защищает изделия из малоуглеродистой стали при т-рах > 1038°. Е. З.

80249. **Исправление к статье «Стали, плакированные никелем или монелем, как материалы для химической промышленности». Брадбери** (Errata. Bradbury E. J.), Usine belge, 1954, **31**, № 1396, 13 (франц.)
К РЖХим, 1956, 11722.

80250. **Никелирование без наложения тока. Уэст** (Electroless nickel. West Harry J.), Metal Finish. Guidebook-Directory, 1956, 24. Westwood, N. J. Finish. Publ. Inc., 1955, 414—415 (англ.)
См. РЖХим, 1954, 38985. З. С.

80251. **Никелирование без наложения тока. Хас** (Electroless nickel plating evaluated. Haas Joseph), Amer. Machinist, 1955, **99**, № 6, 158—159 (англ.)

80252. **Практические способы предупреждения коррозии.**— (Practical means of preventing corrosion.—), A. D. A. Inform. Bull., 1955, № 21, 12—17 (англ.)

Рассмотрены различные способы борьбы с коррозией металлов, главным образом Al. К числу этих способов относится нанесение защитных покрытий (битумных, синтетич. смол). В конструкции должно быть предусмотрено отсутствие зазоров, карманов и т.п., в которых может скапливаться влага. Рекомендуется сверление спец. дренажных отверстий в конструкции, придание ей некоторого уклона, способствующего стеканию влаги, усиленная вентиляция. Коррозия металлов при складском хранении может быть сильно уменьшена поддерживанием достаточной т-ры, предупреждающей конденсацию. Коррозию Al в замкнутых циркуляционных система предупреждает или уменьшает добавление фосфатов или хроматов. Для защиты Al-радиаторов охладительных систем самолетов-работающих на гликоле или смеси гликоля с водой, применяется NaMBT-меркаптобензотиазол натрия. Эффективно также покрытие Al горячим битумом и различными красками на битуминозной основе. При контакте двух разнородных металлов в конструкции используются прокладки обычно из пластмассы, резины и др. Во многих случаях применяется катодная защита главным образом при помощи гальванич. анодов (Mg и Zn). Защита ряда Al-сплавов осуществляется иногда плакированием. Так, высокопрочный сплав Cu-Al защищается чистым Al. Толщина плакировки обычно бывает равна 5% толщины основного материала для каждой стороны. Плакировка высокопрочных сплавов Al-Zn-Mg, применяющихся в воздушном флоте, осуществляется сплавом Al с 1% Zn. Плакировка все больше используется для сплавов Al-Mn и Al-Mg-Si. На отдельные детали защитные сплавы могут наноситься и методом металлизации. В. П.

80253. **Дискуссия по статье Дэйвиса «Угольные аноды, устанавливаемые в каналах электрических кабелей»** (Discussion on «Carbon anode installed in electric cable conduit» by Howard L. Davis, Jr—), Corrosion, 1955, **11**, № 12, 68 (англ.)
См. РЖХим, 1956, 18123

80254. **Коррозия, вызванная охлаждающими жидкостями. Бижон** (La corrosion par les fluides de transfert négatif ou refroidisseurs. Bigeon J.), Corros. et anticorros, 1956, **4**, № 4, 139—145 (франц.)

Рассматриваются способы предохранения от коррозии, вызываемой действием различных охлаждающих составов. Указывается на эффективность применения различных замедлителей коррозии. Даны рекомендации соответствующих замедлителей для каждого случая. Я. М.

80255. **Борьба с коррозией паровозных котлов при их консервации. Сэкимото, Сибанума** (休止機關車ボイラの腐食防止. 關本誠吾. 柴沼七郎), 鉄道業務研究資料, Тэцудо гёму кэнкю сирё, J. Railway Engng Res., 1955, **12**, № 23, 20—31 (япон.; рез. англ.)

Исследованием в лабор. условиях и непосредственно на котлах некоторых замедлителей коррозии (ЗК) (обычные котельные присадки, смесь $K_2Cr_2O_7$ и Na_2CO_3, смесь гексаметафосфата натрия и Na_2CO_3, NaOH, смесь NaOH и Na_2SO_3 и летучий ЗК) выяснено, что обычная котельная присадка в кол-ве 0,3% в открытом сосуде не давала полной защиты от коррозии, а в закрытом защита была полной. При испытаниях на котлах полной защиты не достигалось. При совместном действии $K_2Cr_2O_7$ и Na_2CO_3 при конц-ии каждого из компонентов (0,05%) коррозия имела место, и увеличение конц-ии этих соединений до 0,1% приводило к полному предотвращению коррозии. При недостаточном кол-ве этого ЗК образовывались глубокие язвы. Присадка 0,001% гексаметафосфата натрия при наличии 0,02, 0,04, 0,06% Na_2CO_3 не давала удовлетворительных результатов. Присадка 0,02% NaOH хорошо защищала все участки котла, за исключением тех, которые находятся в контакте с Cu-сплавами. Смесь 0,01% NaOH и 0,05% Na_2SO_3 давала удовлетворительные результаты, и в этом случае при недостаточной конц-ии ЗК имела место язвенная коррозия. Коррозионные испытания при 100% относительной влажности показали положительное влияние летучего ЗК, но защита при этом не была полной. С экономич. и санитарной точек зрения из всех испытанных ЗК для защиты котлов от коррозии при их консервации наилучшие результаты дала NaOH. И. Л.

80256. **Коррозия линий пара и конденсата. Пьерре** (Corrosion des circuits de vapeur et d'eau condensée. Pierrey J.), Corros. et anticorros., 1956, **4**, № 6, 225—230 (франц.)

Описаны причины и методы борьбы с коррозией коммуникаций паровых линий пара и конденсата паросиловых установок. Вместо полностью устраняющих коррозию смесей летучих алифатич. аминов (моно- и ди-этаноламина, бензиламина, циклогексиламина) в комбинации с физ. или хим. дегазацией (с помощью катализированного бисульфита натрия) в США и Германии с успехом применяются пленкообразующие замедлители коррозии типа полярных алифатич. аминов с длинной цепью. Водн. р-р аминов вводится в коммуникации дозирующими насосами. На металле образуется мономолекулярная гидрофобная пленка, для устойчивости которой необходим избыток замедлителя порядка 2—10 *г/м*³. Поверхность металла свободна от солевых и окисных отложений; теплообмен не уменьшен. Качество обработки ежемесячно проверяется по контрольным образцам. Т. Ш.

80257. **Электрохимическая защита от ржавления. Хебберлинг** (Elektrochemischer Rostschutz. Heberling Hans), Warme- Luft-, und Gesundheitstechn., 1956, **8**, № 5, 122—123 (нем.)

Описаны два способа предотвращения коррозии — катодная защита и пассивация металла окислителями. Среди последних особенно рекомендован Pb-сурик. А. Ш.

80258. **Исправление к статье «Защита от коррозии литыми магниевыми анодами». Заутнер** (Korrosionsschutz durch gegossene Magnesium-anoden. Sautner K.), Z. Vereines dtsch. Ingr, 1954, **96**, № 34, 1161 (нем.)
К РЖХим, 1955, 25355.

80259. Защита от коррозии газопроводов. Канфилд (Corrosion control pays off. Canfield T. L.), Amer. Gas. J., 1956, **183**, № 3, 11—13 (англ.)

Рассматривается метод защиты газопровода (ГП) наложенным током небольшой величины. Путем определения значений потенциалов на отдельных участках ГП можно установить наиболее опасные зоны, подвергающиеся коррозии, и места утечки газа. Наиболее полная защита от коррозии достигается также дополнительным покрытием ГП и обмоткой ГП прочной бумагой, войлоком или фиброй. Р. Н.

80260. Катодная защита оправдывает свое применение. Уэбстер (Cathodic protection gains acceptance. Webster H. A.), Canad. Gas. J., 1956, **49**, № 4, 34—35, 37 (англ.)

Краткие основы электрохим. теории коррозии и катодной защиты. История организации борьбы с коррозией в Америке. Схемы разрушения металла коррозией и устройства катодной защиты. Защита гальванич. анодами и наложенным током. Экономич. данные по катодной защите. В. П.

80261. Предупреждение коррозии силовых кабелей со свинцовой оболочкой в бетонных туннелях. Перри (Preventing corrosion of lead sheathed power cables in concrete tunnels. Perry R. I.), Corrosion, 1956, **12**, № 5, 27—32 (англ.)

Изучение коррозии подземных силовых кабелей в США показало, что кабели, имеющие Pb-оболочку и заключенные в бетонные каналы, подвергались сильной коррозии, особенно в городских условиях, гидроокисью кальция, выделяющейся из бетона, не имевшего достаточного схватывания. Исследованные кабели работали при напряжениях 120—132 000 *в*. Оболочки кабелей имели потенциал постоянного тока на 0,1—0,2 *в* отрицательней окружающей земли (вблизи генераторных станций) и на 0,5—1,0 *в* отрицательней окружающей земли (в более удаленных участках). Оболочки высоковольтных однопроводных кабелей находились под потенциалом переменного тока, который при расчетах был ограничен значениями 17 *в*. Образцы воды из каналов показали значения pH 10,9—12,2, а содержание гидроокисей кальция и натрия 100—1008 ч. на 1 млн. Для предупреждения коррозии предпринята промывка каналов чистой водой, для удаления воды сильно загрязненной гидроокисью кальция. Описывается применяемый порядок очистки каналов перед укладкой в них кабелей со Pb-оболочкой. Современной практикой является проверка воды из каналов на щелочность. Опыт показал, что коррозия становится опасной для Pb-оболочек кабелей, когда р-ры гидроокиси кальция имеют значения pH от 11,4 и выше. Обычно р-ры, имеющие содержание гидроокиси кальция между 150 и 200 ч. на 1 млн., показывают значения pH $\sim$ 11,4. При помещении в каналы больших высоковольтных кабелей практикуется покрытие их жировым слоем толщиной $\sim$ 1,6 *мм*. В. П.

80262. Заключительный отчет по четырем ежегодным обследованиям анодов.— (Final report on four annual anode inspections.—), Corrosion, 1956, **12**, № 1, 63—74 (англ.)

Приведены окончательные результаты 4-годичного испытания различных заземлений на установках, работавших при наложенном токе, проведенного Комитетом Т-28 Национальной ассоциации коррозионных инженеров США. Применялись угольные, графитовые и стальные аноды как в естественных почвах, так и в спец. углеродистой засыпке. Отмечается, что фактич. потери веса анодов всегда отличались заметно от теоретич. (большей частью меньше теоретич.). Полученные результаты позволили сделать рекомендации по выбору и методам применения анодов. Наилучшие результаты дали графитовые аноды в углеродистой засыпке (коксовая мелочь или коксовая мелочь в смеси с известью). Такие заземления при правильном их проектировании должны дать лучшие результаты как по технич., так и по экономич. показателям. При этом рекомендуется, чтобы плотность тока на поверхности анодов была не более 10,75 *а/м*² поверхности. Аноды должны на всей своей длине находиться постоянно во влажной почве. Указывается также, чтобы на площадках, почвы которых содержат заметные кол-ва бромидов или фторидов, преимущественно применялись угольные аноды, а не графитовые. Существует мнение, что площадки с почвами, содержащими существенные кол-ва сульфатов, не должны применяться во избежание ускоренного разрушения анодов. Полевые испытания показали, что засыпка графитовой мелочью, обожженной коксовой мелочью или другим углеродистым материалом, смешанным с гидратированной известью в соотношении 6 : 1 по весу, создающей щел. р-цию, заметно улучшает работу угольных и графитовых анодов. Сопротивление коксовой мелочи не должно быть больше 25 *ом см*. Материал засыпки должен быть хорошо уплотнен около стержня анода. Толщина засыпки должна равняться по крайней мере диаметру самого анода. Засыпка должна быть на 0,3 *м* ниже низа анода и на 0,3 *м* выше верха анода. Поверх засыпки до самой поверхности земли рекомендуется помещать гравий. В. П.

80263. Катодная защита внутренней поверхности танков на нефтяных танкерах. Лам, Матайас, Уэйт (Kathodische bescherming van het inwendige van ladingcompartimenten in olietankers. Lamb John, Mathias E. V., Waite Godfrey W.), Schip en Werf, 1955, **22**, № 2, 31—37 (голл.)

Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1955, 45017.

80264. Заземление положительной полярности необходимого питания постоянным током на системах шахтной тяги. Гибсон (Positive-polarity grounding of direct current supply requirements in mining traction systems. Gibson Sidney A.), Corrosion, 1956, **12**, № 3, 37—40 (англ.)

На основании выводов спец. подкомитета ТР-12 Национальной ассоциации инженеров-коррозионистов США следует считать, что для устранения опасности электролиза токами утечки (ТУ) на системах шахтной тяги необходимо осуществление отрицательной полярности заземленных систем питания энергией постоянного тока; новые установки должны иметь систему снабжения постоянным током, заземленную отрицательным полюсом. Во всех возможных случаях системы, имеющие положительную полярность заземленного оборудования, должны быть переведены на отрицательную полярность этого оборудования. При исследованиях и наблюдениях, проведенных над троллейным проводом и троллейными изоляторами, установлено, что коррозионное влияние электролиза проявляется в образовании хим. соединений, которые в виде капель падают с потолка на троллей, что связано с образованием сталактитов, которые могут вызвать короткое замыкание троллейного провода. Хим. действие вызывает полное разрушение изолятора, вследствие чего последний не может уже поддерживать троллей. Разрушается также и скальная порода на потолке, соприкасающаяся с поддерживающим болтом. Первоначально ТУ бывают небольшими, возникающими вследствие загрязняющего осадка и наличия влаги на изоляторах, а затем, когда соли отлагаются вследствие электролиза на верхней части держателя контактного провода, они увеличиваются и вызывают усиленное нагревание. Затем начинает образовываться металлич. Na или K между опорой и скальной породой. Такие металлич. элементы при взаимодействии с водой взрывоопасны. Исследования показали, что ТУ в шахтах отвечают потреблению $\sim$ 1100 *квт-ч* в день. Практически оказалось невозможным полностью предупредить появление ТУ. Это происходит из-за большой гигроскопичности изоляторов, что резко снижает их сопротивление. Отмечается возможность пожарной опасности, возникающей из-за присутствия металлич. Na или K. П. В.

80265. Катодная защита. Защита подземных кабелей. Госден, Баджетт (Cathodic protection. Protecting buried cables. Gosden J. H., Budgett F. I a T.), Electr. Times, 1955, **127**, № 3313, 749—755 (англ.)

Общие вопросы по катодной защите на основе электрохим. теории коррозии. Приведены данные по глубине коррозии для Fe и стали, Cu, Pb, Al, Mg и Zn при D_a 1 *µа/см²* и 1 *ма/см²*. Рассмотрена техника проведения измерений. При измерениях электрод должен помещаться возможно ближе к поверхности металла. Для характеристики коррозии и условий защиты весьма показательны поляризационные кривые. Указывается, что коррозия кабелей происходит как от характера почвы, так и от воздействия главным образом блуждающих токов. Миним. защитный потенциал Pb в почве должен быть — 550 *мв* по медно-сульфатному электроду. Приведены экономич. данные по выбору той или другой системы катодной защиты: гальванич. аноды предпочтительней при малых токах и хорошем изоляционном покрытии и необходимости предупреждения вредного влияния на соседние сооружения, имеется преимущество в экономии расхода тока для большого кол-ва маломощных станций перед немногими станциями большой мощности. П. В.

80266. Борьба с коррозией днищ резервуаров методом электрохимической защиты. Вилкова Т. Ф., Уткин В. К., Тр. Всес. н.-и. ин-та по переработке нефти и газа и получению искусств. жидк. топлива, 1956, № 5, 168—177

Лабораторные исследования электрохим. защиты резервуаров в условиях воздействия коррозионной среды (речной песок с добавкой 0,3% NaCl и 0,15% Na_2SO_4) проводились с применением в качестве протектора главным образом Mg-сплава марки МЛ-4 с 6% Al и 3% Zn. Mg-протекторы устанавливались на равных интервалах по окружности днища на расстоянии от края в 50 *мм*, что было признано оптимальным размещением. Протекторы были установлены также в спец. заполнителе, состоящем из 30% $MgSO_4$, 30% $CaSO_4$ и 40% глины. Соотношение поверхности протектора и поверхности днища составляло 1 : 20, а защитная D значительно превышала необходимую. Катодная защита наложенным током питалась от выпрямителя ИСП-2 с напряжением 4 *в* и силой тока 0,65 *а*. Потенциалы по краям днища всегда были более отрицательны, чем в центре. Расстояние анодных заземлителей от днища не играло заметной роли. Один из резервуаров защищался током постоянной плотности в 14 *ма/см²*, другой при среднем значении потенциала в центре днища приблизительно — 700 *мв* по отношению к медно-сульфатному электроду. В результате проведенной работы установлено, что электрохим. методом можно осуществить полную защиту днищ резервуаров от почвенной коррозии; при катодной защите поляризуемость краев днища больше, чем в центре (эта разность поляризации может быть уменьшена путем изменения числа анодов); в песчаной почве с влажностью до 5% полная защита днищ резервуаров достигается при потенциалах более положительных (около — 750 *мв*), чем принятая в настоящее время величина в — 850 *мв* по отношению к медно-сульфатному электроду. Авторы считают, что сделанные ими выводы необходимо проверить на практике. В. П.

80267. О капельном методе определения толщины покрытий. Молдавер Т. И., Баранова А. Б., Завод. лаборатория, 1956, **22**, № 5, 613

Капельный метод является одним из методов определения толщины гальванич. покрытия. При этом толщина покрытия вычисляется по ф-ле: h = (N — 1)k, где N — число капель, K — коэфф., показывающий толщину слоя в *µ*, снимаемую одной каплей. Опыты по определению толщины Cu-покрытий показали, что величина капли влияет на результат измерения. Капли наносились из трубок диам. 3,9 и 1,04 *мм* (вес капель соответственно 0,084 и 0,026 *г*); во всех опытах для обнажения основного металла потребовалось меньше капель, выпущенных из трубки диам. 3,9 *мм*. Для повышения воспроизводимости измерений и снижения величины ошибки при капельном методе определения толщины покрытий необходимо пользоваться трубками или пипетками строго одинакового диаметра. П. Щ.

80268. Ускоренные методы исследования непроницаемости защитных покрытий для химической аппаратуры. Фреден, Михалку (Metode expeditive pentru cercetarea impermeabilităţii acoperirilor protectoare a vaselor utilizate în industria chimică. Frehden O., Mihalcu M.), Rev. chim., 1955, **6**, № 2, 107—108 (рум.; рез. русс.)

Краткий обзор методов определения непроницаемости защитных покрытий для хим. аппаратуры. Наиболее подробно описан электрохим метод, позволяющий обнаружить местонахождение пороков в покрытии. В. Б.

80269. Бетатрон с энергией 15 *Мэв* для испытания материалов без разрушения. Шиттенхельм (Ein 15-MeV-Betatron fur zerstörungsfreie Werkstoffprüfung III. Die Gesamtanlage und ihre Leistung. Schittenhelm R.), Arch. techn. Messen., 1955, № 239, 275—276 (нем.)

Описан бетатрон с энергией 15 MeV, отличающийся малогабаритностью, небольшим весом, возможностью подвешивания в любом положении с помощью крана и гибких кабелей. 1-я установка была разработана лабораторией Сименса в Исследовательском институте Маннесмана и находится в эксплуатации с 1954 г. Излучающее устройство вместе с охлаждающим агрегатом и пневматич. баллоном смонтировано на тележке, которая может подвозиться по рельсам для испытания, напр. сварных швов котлов, работающих под высоким давлением. Чтобы избежать необходимости защиты от излучений, применяется длинный кабель (10 *м*) с легко разъемными соединениями. Вся установка может перевозиться на грузовике. Приведены данные по времени облучения в зависимости от толщины стали для немецких пленок при диаметре поля облучения 30 *см* и фокусном расстоянии 75 *см*. Я. Л.

80270 К. Коррозия и защита от коррозии. Ред. Тёдт (Korrosion und Korrosionsschutz. Hrsg. Tödt Fritz. Berlin, de Gruyter, 1955, XXXII, 1102, [38] S., 169 DM) (нем.)

80271 К. Активизация и устранение коррозии металлов. Ковач (Fémek korrózióaktivitása és passzivitása. Kovács Klára. Budapest, Mérnöki Továbbképző Int. előadássorozatából, 1955 (1956), 58 l., 12 ft.) (венг.)

80272 Д. Влияние химического состава железных сплавов на их стационарные потенциалы. Хейс (The effect of composition on the corrosion potential of iron alloys. Hayes John Clifford. Doct. diss., Vanderbilt Univ., 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 11, 2005 (англ.)

Получены кривые потенциал — время для сплавов пяти систем: Fe — Cr, Fe — Ti, Fe — Cr — Ti, Fe — Si, Fe—Ti—Si в 1 н. NaCl. Было изучено также влияние различных методов полировки электродной поверхности на стационарный потенциал. Электроды для измерения потенциалов изготавливались из отожженных при 955° брусков. Потенциалы железных сплавов, определяющиеся в р-ре хлорида, отличаются от их потенциалов в состоянии пассивности. Исследования показали, что в отношении изученных сплавов существует зависимость между хим. составом и потенциалом. По-видимому, для данной системы сплавов существует зависимость между потенциалом сплава и его коррозионной стойкостью. В сплавах систем Fe — Cr и Fe — Cr — Ti с увеличением содержания Cr потенциал повышается. В сплавах систем Fe — Si, Fe — Ti и Fe — Si — Ti с увеличением конц-ии легирующего

элемента потенциал сплава понижается. Повышение значения стационарного потенциала сплава в 1 н. NaCl в данной системе сплавов указывает на увеличение коррозионной стойкости. Полировка водн. суспензией Al_2O_3 приводила к понижению значения потенциала, что говорит о снижении коррозионной стойкости поверхности сплава. В отдельных случаях величина этого понижения доходила до 0,2 *в*. Предполагается, что причиной такого изменения потенциала является наклеп поверхности. И. Л.

80273 П. Коррозионностойкие медные сплавы. Т а в а р а, И н о к и (耐蝕銅合金· 俵信夾, 猪木四郎), Япон. пат. 8156, 11.12.54

Патентуется коррозионностойкий медный сплав, содержащий (в %): Cu 83—90, Ni 0,2—1,5 и Zn—остальное. Сплав имеет желто-золотой цвет. При содержании Ni $<$ 0,2% коррозионная стойкость будет плохой, при содержании $>$ 1,5% теряется золотой блеск. Изделие, изготовленное из этого сплава, долго сохраняет блеск и не поддается коррозии в водяных парах. Так как сплав является однофазным, то он не подвержен электрохим. коррозии. При сравнении данного сплава с другими подобными сплавами, известными под названием «новое золото» состава (в %): Cu 84,78, Ni 0,0 Zn 15,22 и Cu 85,43, Ni 0,07, Zn 14,50, оказалось, что все сплавы при погружении на 22 часа в 0,1%-ный р-р молочной к-ты теряют блеск, однако патентуемый сплав очень мало изменяет цвет; при погружении на 22 часа в 3%-ный р-р мочевины все сплавы не изменяют своего цвета; при погружении на 22 часа в 1%-ный р-р NaCl все сплавы приобрели пепельно-зеленый цвет с красным оттенком. Н. К.

80274 П. Коррозионностойкий медный сплав. Я м а г у т и, И к э м у р а, Н а к а м у р а, М а ц у д а, М и д з о б а (耐蝕性銅合金. 山口秀夫, 池村恭一, 中村壽雄, 松田正美, 溝部義宣), [神鋼金屬工業株式會社, Синко Киндзоку Когё Кабусики Кайся]. Япон. пат. 5603, 6.09.54

Патентуется Cu-сплав, обладающий высокой коррозионной стойкостью, высокой механич. прочностью при сравнительно высоких т-рах и легко обрабатываемый. Состав сплава (в %): Zn 20, Al 2, As 0,03, Cr 0,02, Mg 0,1, Ti 0,15, Cu — остальное. Al образует на поверхности сплава пленку Al_2O_3, которая предохраняет изделие от коррозии. Увеличение коррозионной стойкости за счет увеличения кол-ва Al в сплаве приводит к уменьшению механич. прочности сплава, поэтому в сплав вводится небольшое кол-во Ti, который образует вместе с Al сложное соединение в пленке Al_2O_3, обладающее высокой коррозионной стойкостью, и который увеличивает одновременно механич. прочность сплава. As вводится в сплав с целью предупреждения обесцинкования. Средняя величина твердости сплава, отпускавшегося 30 мин., выведенная из 5 испытаний при различных т-рах, составила, (по Роквеллу, *B*)200°—95,3; 300°—95,2; 350°—95,2; 400°—94,3; 450°—87,7; 500°—81,1; 550°—76,5; 600°—70,9; 700°—46,7; 800°—34,3. Н. К.

80275 П. Коррозионностойкие изделия из железных сплавов. Х а к, Б е р, В е р е н к е м п (Corrosion resistant ferrous products. H a c k C a r l H., B e h r G u s t a v e E., V a h r e n k a m p G e o r g e J.) [National Lead Co.]. Канад. пат. 516138, 30.08.55

Патентуемый метод защиты подверженной коррозии металлич. поверхности отличается тем, что, помимо нанесения на поверхность покрытия из Pb или его сплавов с Sn и Sb толщиной 0,005—0,025 *мм*, изделие погружается в водн. р-р гидрата окиси, сульфата и бихромата щел. металла при 50—95° на срок от 10 сек. до 5 мин. Кол-во каждого из соединений по отношению к общему содержанию твердых в-в в р-ре должно быть $\geqslant$ 15 и $\leqslant$ 40%. Общая конц-ия растворенных в-в 30—120 *г/л*. После выгрузки изделия из р-ра оно подвергается сушке. После сушки можно дополнительно нанести пленкообразующее покрытие. И. Л.

80276 П. Способ и состав для обработки алюминия. С п р у а н с (Method of and composition for coating aluminum. S p r u a n c e F r a n k P.) [American Chemical Paint Co.]. Канад. пат. 513376, 31.05.55

Патентуется способ нанесения защитного слоя на Al и его сплавы. Р-р, применяемый для этой цели, содержит (в *г/л*): PO_4^{3-} 1,5—300, $Cr_2O_7^{2-}$ 3,5—150 и F^- 0,75—95. Отношение $Cr_2O_7^{2-}$ /F^- колеблется от 1 : 0,375 до 1 : 5,45. pH р-ра 3,2—7,0. Предлагается также добавлять в р-р соединения фосфора, фтора и хрома, дающие при растворении ионы PO_4^{3-}, F^- и $Cr_2O_7^{2-}$. И. Е.

80277 П. Антикоррозионное покрытие стальных труб. (Coating steel tubing-process and apparatus) [General Motors Corp.]. Австрал. пат. 163818, 21.07.55

Патентуется способ нанесения защитного антикоррозионного покрытия на стальные трубы, заключающийся в электрополировке труб в разб. р-ре H_2SO_4, обработке их флюсом (водн. р-ром $ZnCl_2$) и последующем нанесении покрытия из расплава. Я. Л.

80278 П. Антикоррозионное покрытие стальных изделий. Х а я к а в а, И в а с а к и (鉄鋼類に防護皮膜を形成する方法· 早川數馬, 岩崎一布), Япон. пат. 2013, 26.03.55

Поверхность стального изделия перед нанесением антикоррозионного покрытия предварительно промывается р-ром к-ты, а затем покрывается р-ром Al-порошка в жидком масле или в теплой воде. После просушки на слой Al наносится слой густого водн. р-ра буры и $NaNO_3$, и изделие нагревается в печи при 700—800°, при этом бура (при 350—400°) теряет кристаллизационную воду и при дальнейшем повышении т-ры сплавляется и становится бесцветной. $NaNO_3$, плавящийся при 316°, защищает слой Al от окисления, благодаря чему при высокой т-ре на поверхности соприкосновения стали и Al происходит их взаимная диффузия и образуется Fe-Al-сплав. Расплавленная смесь буры и $NaNO_3$ образует стеклообразную пленку, с которой сплавляется часть порошкообразного Al, создавая хорошее сцепление Al-пленки и стеклообразного слоя. Полученное покрытие обладает высокой кислотоупорностью, щелочеупорностью и стойкостью против различного рода солей. При разрушении стклообразного слоя Al-слой может быть окрашен, и коррозия будет предупреждена. Пример покрытия: в 1 *л* жидкого масла размешивается 2 *кг* тонкого Al-порошка. Поверхность стального изделия, промытая р-ром к-ты, покрывается смесью и затем просушивается. После этого изделие покрывается смесью: 1 *кг* буры, 0,7 *кг* $NaNO_3$ на 0,5 *л* воды и помещается примерно на 3 часа в печь с т-рой 750°. В результате получается слой стекла 0,5 *мм*, слой Al 0,1 *мм* и слой Fe-Al-сплава 0,05 *мм*. Н. К.

80279 П. Метод нанесения покрытия из свинца или свинцового сплава на стальную поверхность. В а т а (鉄鋼表面に鉛及び鉛合金被覆を形成せしめる方法· 和田夾郎), Япон. пат. 608, 4.02.54

На стальную поверхность предварительно наносится подслой из такого металла, который сплавляется как с Fe, так и с Pb. Подслой наносится из водн. р-ра, содержащего на 1 *л* воды: 100—500 *г* $ZnCl_2$, 100—300 *г* NaCl, 0—20 *г* солей винной к-ты, 1—100 *г* $SbCl_3$, 0—20 *г* квасцов, 15—300 *мл* конц. HCl. При погружении в этот р-р стали на ее поверхности образуется слой Sb или ее соединения. Перед нанесением подслоя поверхность стали очищается от ржавчины, обезжиривается и обязательно обрабатывается HCl (к-той), после чего промывается водой. Р-р для подслоя хорошо размешивается и нагревается до 60—90°. Время погружения в него 1—3 мин. Приводится типичный р-р (в *г*): $ZnCl_2$ 150, NaCl 150, $SbCl_3$ 5, виннокислый Na 5, $Al_2(SO_4)_3$ 5, конц. HCl 80 *мл*, H_2O 1 *л*.

XUM

Т-ра р-ра 90°. Время погружения 3 мин. При этих условиях образуется пленка Sb и ее соединений толщиной 1μ. Изделие погружается в ванну с расплавленным Pb или его сплавом, нагретыми до 330—450°. Для предупреждения окисления пленки Pb на нее наносится небольшое кол-во $ZnCl_2$. Толщина слоя Pb достигает 20 μ и больше. Н. К.

80280 П. Метод нанесения тонких сплошных поверхностных слоев благородных металлов. Аувертер (Method for the production of thin continuous surface layers precious metals. Auwärter Max) [Alois Vogt] Пат. США 2719097, 27.09.55

Процесс придания электропроводности диэлектрикам при произ-ве электрич. конденсаторов состоит в нанесении на диэлектрик тонкого сплошного слоя Cu, конденсирующейся из паров Cu, испаряемой при высоком вакууме, и последующего осаждения на слой Cu слоя Ag — из паров Ag. При непрерывном поддерживании высокого вакуума (при проведении последней операции) образуется тонкий поверхностный слой Ag, не имеющий сцепления со слоем Cu. В. Л.

80281 П. Одна из операций процесса лужения. Нелсон (Art of tin plating. Nelson John Walter) [Sinclair Refining Co.]. Пат. США 2721149, 18.10.55

Патентуется новая операция в процессе горячего лужения. Сразу после лужения изделие погружается в спец. горячую масляную ванну, содержащую смесь высокомолекулярных микрокристаллич. парафиновых к-т, полученных окислением микрокристаллич. парафиновых углеводородов, содержащих от 34 до 55 атомов С в молекуле. Среди к-т преобладают монокарбоновые к-ты, молекула которых содержит цепочку из 18 и более атомов С. И. Е.

80282 П. Антикоррозионные покрытия черных металлов. Мак-Брайд (Rust inhibitive finishes for ferrous metals. McBride Byron V.) [Westinghouse Electric Corp.]. Пат. США 2725310, 29.11.55

Способ нанесения стойких коррозионных покрытий на черные металлы состоит в обработке поверхности металла кислыми очищающими р-рами (pH 3 и ниже), содержащими в основном H_3PO_4, реагирующую с окислами Fe. H_3PO_4 берется в избытке из расчета 100 *мг* свободной H_3PO_4 на 0,1 *м²* поверхности. Водн. р-р, нанесенный на поверхность, высушивается без удаления H_3PO_4 и покрывается слоем грунтовки толщиной 0,03 *мм*, состоящей из 100 ч. по объему ингредиентов, образующих смолистую пленку, и 80 — 250 ч. по объему твердого тонкоизмельченного наполнителя, реагирующего с H_3PO_4. Твердым наполнителем могут служить окиси, гидроокиси, хроматы, основные силикаты и карбонаты металлов: Zn, Pb, Ca, Mg, Mn, Fe, Sb, Cd, Al. Кол-во твердого наполнителя должно быть достаточным для р-ции со всей H_3PO_4. Грунтовка высушивается и на образовавшуюся плотно приставшую пленку наносится завершающее органич. покрытие. В. Л.

80283 П. Антикоррозионное покрытие алюминия и его сплавов. Соги (アルミニウム及びその合金の防蝕法, 曾木隆次), 神鋼金屬工業株式會社 [Синко Киндзоку Когё Кабусики Кайся]. Япон. пат. 4610, 26.07.54

Патентуется способ нанесения антикоррозионного покрытия на Al и его сплавы путем погружения их в водн. р-р состава (в *г/л*): CrO_3 или бихроматы ($K_2Cr_2O_7$ или $Na_2Cr_2O_7$) 1—20, фторид, содержащий в-во, диссоциирующееся (KF или NaF) под действием Al 1—20, сульфаминовая к-та 1—20; т-ра р-ра 15—20°; время погружения от 30 сек. до 10 мин. При погружении Al или его сплава в данный р-р под действием ионов бихроматов на их поверхности образуется пленка Al_2O_3. Одновременно с этим присутствующие в большом кол-ве HF и F′ образуют AlF_3, а вместе с Cr^{6+} они образуют сложные соединения в пленке Al_2O_3. Под действием HF поверхность пленки становится шероховатой, что способствует проникновению р-ра под пленку и образованию толстой пленки желтого цвета. Пример: состав р-ра (в *г/л*): CrO_3 2,5, NaF 2,5, сульфаминовая к-та 2,5; т-ра р-ра 20°; время 30 сек. Н. К.

80284 П. Метод обработки поверхности оцинкованных изделий. Когава, Коямa (亜鉛メッキ製品の表面處理法. 小川喜代一.小山明) [日本電氣株式會社. [Нихон Дэнки Кабусики Кайся]. Япон. пат. 5609, 6.09.54

Для обработки поверхности оцинкованных изделий используются два р-ра. I р-р состоит из H_2CrO_4 и H_2SO_4 и добавленной к ним HNO_3. При погружении изделия в этот р-р на его поверхности образуется пленка с металлич. блеском. В случае образования на поверхности окрашенной пленки, что может быть вызвано истощением р-ра, изделие погружается во II р-р, состоящий из бихромата и H_2SO_4, который восстанавливает металлич. блеск. Блеск поверхности придается HNO_3, однако, если ее конц-ия в р-ре превысит 80 *г/л* при 250 *г* CrO_3, то пленка может исчезнуть и Zn начнет растворяться. Добавлением небольшого кол-ва H_2SO_4 улучшаются полирующие свойства HNO_3. Состав I р-ра CrO_3 80—250 *г/л*, H_2SO_4 1—15 *мл* (или 1—50 сульфатов NH_4, Mg, Al, Fe и др.), HNO_3 1—80 *мл*. Состав II р-ра: на 1 *л* воды 5—100 *г* бихромата и 2—50 *мл* H_2SO_4. Пример: оцинкованное изделие погружается при 20° на 3—10 сек. в р-р состава: CrO_3 150 *г/л*, H_2SO_4 5 *мл*, $(NH_4)_2SO_4$ 10 *г/л*, HNO_3 30 *мл*. Если после этой обработки изделие подвергнуть 10-минутной термообработке при 130°, то образовавшаяся на поверхности пленка приобретает бо́льшую твердость и будет еще более стойкой против действия химикатов. Одного *л* I р-ра достаточно для обработки 8 *м²* поверхности. При дальнейшем использовании этого р-ра на поверхности образуется радужная пленка, для удаления которой и восстановления металлич. блеска изделие погружается на 2—3 сек. в р-р II, состоящий из 20 *г/л* $K_2Cr_2O_7$ и 20 *мл/л* H_2SO_4. Н. К.

80285 П. Способ нанесения антикоррозионного покрытия на внутреннюю поверхность паровых котлов. Ватанабэ Онага (罐材に防蝕被膜を附着する方法. 渡邊猪之助, 大永幸隆), [社團法人日本ボイラ協會 [Сядан Ходзин Нихон Бойра Кёкай]. Япон. пат. 3955, 3.07.54

Во время промывки котла, после удаления накипи механич. или хим. путем, он наполняется питательной водой, в которую добавляется 0,01—0,1 *М* $Zn(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ и альгинат натрия в кол-ве 0,325 *г* на 0,1 *М* $Zn(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$. Т-ра воды в котле поднимается до 70—90° и поддерживается на этом уровне в течение 15 мин.— 1 часа до момента прекращения выделения пузырьков со стенок котла. В это время стенки котла покрываются пленкой пепельно-лилового цвета, являющейся продуктом р-ции между Fe и $Zn(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$, в которой альгинат натрия играет роль катализатора. Полученная пленка увеличивает коррозионную стойкость поверхности металла в три раза. Предлагаемый р-р очень эффективен при применении в паровозных котлах и его рекомендуется применять при каждой промывке котлов. Н. К.

80286 П. Составы против ржавления. Ромберг (Rust preventive compositions. Romberg Joseph W.) [Texace Development Carp.]. Канад. пат. 513529, 7.06.55

Патентуется три состава для предохранения металла от ржавления. 1. Быстросохнущий жидкий состав состоит приблизительно из 40—50 вес. % воскового в-ва, образованного из омыленных к-т окисленного парафина и некислых примесей, ~5 вес. % нефтяного цилиндрового масла в качестве пластификатора и 0,001—0,1 вес. % жидкого диметилсиликона для ускорения сушки нанесенного состава. Состав дает нелипкую пленку. 2. Тот же состав, что и в пункте 1, с той разницей, что в состав воскового в-ва входит масло. 3. То же состав, что в пункте 1, с той разницей, что восковая часть в-ва образована из свинцово-кальциевых мыл к-т окисленных отходов воска. Кроме того, в состав входит 45—55 вес. % нефти (нафта). Г. М.

См. также: Теоретич. вопр. 77717, 77720

ПРОЦЕССЫ И ОБОРУДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

ПРОЦЕССЫ И АППАРАТЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

80287. **Пенный способ взаимодействия газов с жидкостями. Позин М. Е., Мухленов И. П., Тумаркина Е. С., Тарат Э. Я.** (Pianowy reżim reagowania gazów z cieczami. Pozin M. E., Muchlenow I. P., Tumarkina E. S., Tarat E. J.), Nafta (Polska), 1956, **12**, № 5, 135—138 (польск.) Перевод. См. РЖХим, 1954, 51001.

80288. **Механизм установившегося процесса вытеснения однофазной жидкости из пористой среды. Розенберг** (Mechanics of steady state single-phase fluid displacement from porous media. Rosenberg D. U. von), A. I. Ch. E. Journal, 1956, **2**, № 1, 55—58 (англ.)

Исследован процесс вытеснения однофазной жидкости, насыщающей пористую среду, другой жидкостью, обладающей одинаковыми уд. весом и вязкостью и смешивающейся во всех отношениях с первой. Опыты проводились в трех стеклянных колоннах диам. 38 *мм* и высотой 300, 600 и 1200 *мм*, заполненных песком при пористости 35—40%. Осуществлялось вытеснение бензола (C_6H_6) этил-*н*-бутиратом (I), вязкость которого на 0,03 *спуаза* больше, чем у C_6H_6; уд. веса обеих жидкостей различаются на 0,001 *г/см³*. Песок предварительно насыщался C_6H_6, после чего в колонну инжектировался (I) с постоянной скоростью v (0,15; 1,2 и 9 *см³*/сек); на выходе периодически отбирались пробы жидкости и устанавливался их состав. Во всех опытах конц-ия выходящей жидкости достигала 0,5 мол. доли в тот момент, когда объем прошедшей вытесняющей жидкости соответствовал объему пор. Длина фронта смешения l, т. е. расстояние, измеренное в направлении потока, где происходит изменение конц-ии вытесняемой жидкости от 0 до 100%, увеличивается с возрастанием v: так, при увеличении v в 6 раз значение l удваивается. Опытные данные хорошо согласуются с результатами, полученными из ур-ния, описывающего процесс вытеснения в капиллярных каналах и предполагающего отсутствие диффузии в направлении потока. На величину l должны оказать влияние коэфф. диффузии и геометрич. характеристика пор; в настоящей работе влияние этих факторов не изучалось. Ю. П.

80289. **Распределение скоростей и критерий Рейнольдса псевдопластичных жидкостей. Хасэгава, Хираи** (擬塑性流體の速度分布とレイノルズ數にていて. 長谷川猛虎, 平井英二), 化學工學, Кагаку когаку, Chem. Engng (Japan), 1956, **20**, № 1, 15—23 (япон.; рез. англ.)

Приводятся результаты опытов по определению перепада давления и средней скорости движения р-ров заваренного крахмала в трубе диам. 12,5 *мм*. Полученные результаты показывают, что изменение скорости по сечению трубы приближенно описывается ур-нием $-du/dr = (g_c\tau)^n/\eta_{nc}$, где u — скорость, *см/сек*; r — радиус, *см*; g_c — коэфф. пересчета, *г·см/Г·сек²*; τ — напряжение сдвига на радиусе r, *Г/см²*; n — константа; η_{nc} — вязкость псевдопластичной жидкости, $г^n/см^n\ сек^{2n-1}$. Получено следующее ур-ние, выражающее связь между n и η_{nc}: $4\bar{u}/(g_cR) = 4g_c^{n-1}\tau_w^n/(n+3)\eta_{nc}$, где R — радиус трубы, *см*; $\bar{u}$ — средняя скорость, *см/сек*, и τ_w — напряжение сдвига у стенки трубы, *Г/см²*. Критерий Рейнольдса Re_{nc} определяется ур-нием:

$$Re_{nc} = 8D^{1/n}\bar{u}^{\left(2-{}^1/_n\right)}\cdot\rho/[2(n+3)\eta_{nc}]^{1/n},$$

где $D = 2R$ и ρ — уд. вес, *г/см³*. При обработке опытных данных в виде зависимости коэфф. трения от Re_{nc} в логарифмич. координатах точки ложатся на прямую линию, совпадающую с прямой для вязких жидкостей. В. К.

80290. **Течение кипящей воды через серии отверстий с острыми краями. Монро** (Flow of saturated boiler water through knife-edge orifices in series. Monroe E. S., Jr), Trans. ASME, 1956, **78**, № 2, 373—376, discuss 376—377 (англ.)

При истечении нагретой жидкости в среду с меньшим давлением происходит самоиспарение, что делает непригодным обычные ф-лы для расчета скорости истечения жидкости через отверстия. Были проведены опыты по определению скорости истечения нагретой до т-ры кипения воды через одно или несколько (до 4) отверстий диам. $6 \div 16$ *мм*. Расстояние между отверстиями изменялось от 15 до 143 *см*, давление на входе от 2 до 10,5 *ата* и на выходе от 1 до 4,5 *ата*. На основании обработки опытных данных получено следующее ур-ние: $G = 25\,300\,(P_1 - P_2)^{0,8}(\mu)^{1,4}/N^{0,75}(T/1000)^{2,4}\rho^{1,2}$, где $P_1 - P_2$ — перепад давлений, фунт/дюйм²; μ — вязкость, фунт/час. фут; T — абс. т-ра; ρ — плотность жидкости, фунт/фут³; N — число последовательных отверстий и G — весовая скорость, фунт/сек. фут². Это ур-ние справедливо при условии, что давление за отверстием не сильно отличается от атмосферного. Результаты исследования показывают, что наличие в воде небольшого кол-ва твердых частиц, расстояние между отверстиями и тип отверстий не оказывают заметного влияния на скорость истечения. Фактором, определяющим скорость истечения, является самоиспарение. В. К.

80291. **Газовые пузыри в жидкостях. Часть II. Подъем газовых пузырей в жидкостях. Зимес** (Gasblasen in Flüssigkeiten. Teil II: Der Aufstieg von Gasblasen in Flüssigkeiten. Siemes W.), Chem., Ingr.-Techn., 1954, **26**, № 11, 614—630 (нем.)

Проведено исследование по изучению движения пузырей (П) в слое жидкости. Отмечено, что в зависимости от размера П меняется его форма: П с радиусом $r \leqslant 0,6$ *мм* имеют форму шара, с $r = 0,6 \div 10$ *мм* — форму сплющенного эллипсоида вращения, а при $r \geqslant 10$ *мм* — форму шарового сегмента. Для П, имеющих форму эллипсоида, выведено ур-ние, позволяющее определить скорость их подъема: $t(e)\cdot\sigma/r + j(e)\cdot\rho_F\cdot r\cdot g - f(e)^2\cdot\rho_F U^2/2 = 0$, где σ — коэфф. поверхностного натяжения; r — радиус шара, объем которого равен объему П; ρ_F — плотность жидкости; u — скорость подъема П; e — отношение осей эллипса; g — ускорение силы тяжести. Функции $t(e)$, $j(e)$ и $f(e)^2$ определяются по приведенным графикам. Опытные данные хорошо согласуются с упомянутым ур-нием при $r = 0,66 \div 3,62$ *мм*. Отмечено, что обновление поверхностных пленок у П зависит от Re. Найдено, что при $Re > 12$ (при обновлении поверхностной пленки) сопротивление при подъеме П (W) будет равно: $W = 4\pi\cdot\eta_F\cdot U cf(e)$, где η_F — динамич. вязкость жидкости, c — большая полуось эллипса. Изучались траектории движения П и отмечалось, что при больших скоростях зигзагообразная траектория движения П возникает из-за наличия завихрений. На опытной установке изучалось также движение серии пузырей. Установка представляла полую трубу с диам. 9,2 *см* и длиной 160 *см*. Опыты велись на системе вода — воздух при ламинарном и турбулентном режимах движения П. При больших расходах воздуха обнаружена неоднородность распределения воздуха в слое жидкости. Часть I см. РЖХим, 1956, 27877. В. Р.

80292. **Исследование процесса псевдоожижения твердых частиц газом. Хасэгава** (流動層における流體およ

び固體粒子の流動特性．長谷川猛虎），金澤大學工學部紀要, Канадзава дайгаку когакубу киё, Mem. Fac. Technol. Kanazawa Univ., 1955, **1**, № 4, 65—72 (япон.; рез. англ.)

Исследован процесс псевдоожижения частиц морского песка и угля воздухом в стеклянной колонне диам. 4 *см* и длиной ~1 *м*. При обработке опытных данных использован метод построения кривых в координатах коэфф. трения — число Re, аналогичный методу, применяемому при исследовании свободного осаждения. Выведено эксперим. ур-ние: $C_m (Re_m)^{2,02} = 1{,}1 \cdot 10^{14} (D_p)^{3,03}$, где C_m — модифицированный коэфф. трения, равный $D_p g \varepsilon^2 (\rho_s - \rho_a) / (\rho_a u_0^2)$; Re_m — модифицированное число Re, равное $D_p u_0 \rho_a / (\mu \varepsilon)$; здесь: D_p — средний диаметр частиц, *м*; g — ускорение силы тяжести, *м/сек²*; ε — доля пустот в псевдоожиженном слое; ρ_s — средний уд. вес частиц, *кг/м³*; ρ_a — уд. вес воздуха, *кг/м³*; u_0 — линейная скорость воздуха, отнесенная ко всему сечению колонны, *м/сек*; μ — вязкость воздуха, *кг/м·сек*. Найдено, что полученное ур-ние применимо для исследованных другими авторами случаев псевдоожижения стеклянных шариков в потоке воздуха или воды. Г. Ф.

80293. Турбулентное движение в цилиндрической трубе. Доу—Го-жень, Сб. науч. работ. Студ. науч. о-во. Ленингр. ин-т инж. вод. трансп., 1956, № 1, 28—33

Для определения скоростей при турбулентном режиме движения в цилиндрич. трубе найдены ур-ния: $v_x = v_0 [1 - r^2 / (2lr_0 + r_0^2)]$ и $v_{cp} = v_0 [1 - r_0/2 (2l + r_0)$, где v_x — осевая компонента скорости в *м/сек* на расстоянии r *мм* от центра сечения, v_0 — скорость в центре трубы в *м/сек*, v_{cp} — средняя скорость в *м/сек*, l — шороховатость в *мм*. Выведенные ур-ния дают хорошее совпадение с опытными данными. З. Х.

80294. Методы визуализации потока. Робертс (Flow visualisation techniques. Roberts A. G.), Monthly Bull. Brit. Coal Utilis. Res. Assoc., 1956, **20**, № 5, 189—200 (англ.)

Обзор методов и оборудования для визуализации потоков в моделях и промышленных установках. Библ. 58 назв. З. Х.

80295. Использование газогидравлической аналогии для целей газовой динамики. Броуде Б. Г., Ж. техн. физики, 1956, **26**, № 7, 1579—1594

80296. Новые высокоэффективные методы улавливания пыли. Кочаньи, Видьязо (Neue Methoden der Staubabscheidung mit hohem Wirkungsgrad. Kocsanyi L., Vigyazo G.), Energietechnik, 1955, **5**, № 6, 257—260 (нем.)

См. РЖХим, 1955, 42121.

80297. Очистка и сушка сжатого воздуха.— (Déshydratation et épuration de l'air comprimé.—), Ind. franç.-achats et entretien, 1956, **5**, № 51, 613, 615, 617 (франц.; рез. англ.)

Описаны схемы для грубой и тонкой очистки сжатого воздуха от механич. примесей и влаги. З. Х.

80298. Автоматическое управление процессом центрифугирования. Ганз С. Н., Тр. Днепропетр. хим.-технол. ин-та, 1955, № 4, 186—190

Дается описание конструкции автомата центрифуги, имеющей ряд конструктивных достоинств: автомат компактен, что достигается применением кривошипно-планетарного редуктора; конструкция автомата дает возможность широко изменять передаточные числа без вмешательства в кинематику, что делает эту конструкцию почти универсальной для процессов центрифугирования. Предлагаемый автомат предназначен для автоматич. управления продолжительностью и чередованием процессов центрифугирования (наполнения, промывки и выгрузки), причем режим центрифугирования данного продукта определяется в каждом отдельном случае лабор. исследованиями. Для определения технико-экономической целесообразности данной конструкции приведен расчет к. п. д. планетарной передачи. М. Л.

80299. Лабораторное испытание насоса с целью выявления возможных повреждений.— (Pump lab spots potential trouble.—), Chem. Engng., 1956, **63**, № 5, 242, 244 (англ.)

Рассмотрены вопросы по выбору насоса и диаметра коммуникаций для различных густых суспензий. З. Х.

80300. Работа цилиндров компрессора без подачи охлаждающей воды в рубашку цилиндра. Галлагер, Эванс (Operation of compressor cylinders without cooling water. Gallagher J. L., Evans E. W.), Pipe Line News, 1955, **27**, № 10, 37—39 (англ.)

Описан опыт эксплуатации газовых компрессоров без подачи охлаждающей воды в рубашку цилиндров. Р. Т.

80301. Упрощенные способы расчета нестационарного теплового потока. Гранет, Гулд (Shortcuts for transient heat flow. Granet Irving, Gould Robert M.), Chem. Engng, 1956, **63**, № 2, 183—186 (англ.)

Изложены методы графич. определения одноразмерного температурного поля в плоской пластине в предположении независимости физ. свойств материала пластины от т-ры. На одном примере сопоставляется точность решения при пользовании обычным способом Шмидта и более сложными способами. Э. Н.

80302. Теплопередача в сосуде с мешалкой. Рукенштейн (O teorie pentru coeficientul de transport de căldură intr-un vas cu agitator. Ruckenstein E.), Rev. chim, 1956, **7**, № 6, 337—338 (рум.; рез. русс., нем.)

Выведено ур-ние для определения коэфф. теплопередачи от жидкости к стенке сосуда с мешалкой: $Nu \sim Re^{0,65-0,7} Pr^{1/3} D / (d^{1/4} V^{1/4})$, где D — диаметр сосуда, d — размах лопастей, V — объем жидкости в сосуде. Первые два множителя правой части соответствуют эмпирич. ф-ле $Nu \sim Re^{2/3} Pr^{1/3}$. Зависимость Nu от комплекса $D / d^{1/4} V^{1/4}$ требует опытной проверки. З. Х.

80303. Исследование теплопередачи в условиях естественной конвекции. Шмидт (Versuche zum Wärmeübergang bei natürlicher Konvektion. Schmidt Ernst), Chem.-Ingr.-Techn., 1956, **28**, № 3, 175—180 (нем.; рез. англ., франц.)

Описаны методика проведения опытов и эксперим. установка для определения теплопередачи (Т) при естественной конвекции (ЕК), обусловленной равномерным нагреванием полого шара из меди или латуни, заполненного исследуемой жидкостью, конденсирующимся паром. Опыты проводились с водой, метиловым и бутиловым спиртами и этиленгликолем в шарах диам. 500, 250, 175, 150 и 100 *мм* при различных значениях температурного перепада, что позволило получить зависимость в очень большом диапазоне изменения критериев Прандтля (Pr) и Грасгофа (Gr). В исследованной области изменения комплекса Pr·Gr от 10^8 до 10^{12} Т при ЕК опрделяется ур-нием: $Nu = 0{,}098 (Pr \times Gr)^{0,345}$. Для менее точных расчетов можно использовать приближенное ур-ние для непосредственного определения коэфф. теплоотдачи α. На установке с прозрачными стенками исследовался визуально процесс нагревания и охлаждения жидкости в горизонтально расположенном цилиндре, и приведены теневые фотографии процесса. Описана установка по изучению Т через горизонтальные слои жидкости. Исследовалась Т через слои гептана, воды и гликоля толщиной 1,5÷10 *мм* при температурных перепадах 0,4÷30°. Получена эксперим. зависимость в диапазоне изменения (Pr×Gr) от 10^2 до 10^6 и даны фотографии процесса Т. При $Pr \times Gr \leq 1700$ ЕК не влияет на теплопроводность слоя жидкости. Перегородки, параллельные направлению теплового потока, при Т через вертикальные воздушные прослойки увеличивают кол-во

XUM

передаваемого тепла; наиболее целесообразно размещать перегородки на расстоянии, равном толщине воздушного слоя; при дальнейшем сближении перегородок T снова уменьшается. Э. Н.

80304. **Теплоотдача и падение напора при ламинарном и турбулентном движении смесей масла и воздуха в горизонтальной трубе. Джонсон** (Heat transfer and pressure drop for viscous-turbulent flow of oil-air mixtures in a horizontal pipe. Johnson H. A.), Trans. ASME, 1955, **77**, № 8, 1257—1263, discuss. 1263—1264 (англ.)

Экспериментально определены падение напора Δp и коэфф. теплоотдачи α при движении двухфазного потока (масло — воздух) в медной горизонтальной трубе, обогреваемой снаружи паром; аппаратура и методика эксперимента описаны ранее (Johnson H. A., Abou-Sade A. H., Trans. ASME, 1952, **74**, 977—987). Опытные данные обрабатывались по ур-нию Локкарта и Мартинелли (Lockhart R. W., Martinelli R. S., Chem. Engng Progr., 1949, **45**, 39—48) и показано, что при малых расходах воздуха, когда соотношение между падением напора масла Δp_L и воздуха Δp_G составляет $\sqrt{\Delta p_L / \Delta p_G} > 2$ (при изотермич. и неизотермич. течении), отклонение опытных данных от вычисленных по ур-ниям увеличивается с возрастанием расхода воздуха и масла; наибольшее отклонение составляет $+50\%$. С повышением давления это отклонение сначала уменьшается, а затем меняет знак. При высоких скоростях воздуха, когда $\sqrt{\Delta p_L / \Delta p_G} < 2$, опытные данные резко отличаются от рассчитанных по ур-нию, которое при этом не отображает закономерностей изменения Δp. Найдено, что при движении двухфазного потока α растет с увеличением расхода масла. При возрастании скорости потока значение α проходит через максимум и затем уменьшается. Повышение давления потока приводит к уменьшению максим. значения α. А. Р.

80305. **Исправление к статье «Испарение жидкости в газе при высокой температуре». Питерских Г. П.,** Хим. пром-сть, 1955, № 6, 381

К РЖХим, 1956, 27951.

80306. **Теплоотдача при поперечном омывании двухфазным потоком нагретой цилиндрической трубы. Алимов Р. З.,** Ж. техн. физики, 1956, **26**, № 6, 1292—1305

Исследована теплоотдача горизонтальных цилиндров (диам $12 \div 40$ *мм*, длина $240 \div 290$ *мм*) при поперечном омывании их потоком воздуха, содержащего мельчайшие капли воды. Средний диаметр капель $d = 130 \div 200\ \mu$, расход воды $G = 12 \div 1200$ *кг/час м²* сечения потока воздуха; скорость двухфазного потока была невелика, значение Re составляло 300—5000. Показано, что в зависимости от т-ры поверхности цилиндра существует два различных режима обтекания и теплообмена: пленочный и сухой. Пленочный режим, который имеет место при т-рах поверхности, незначительно превышающих т-ру кипения жидкости или ниже, помимо теплоотдачи к воздуху, сопровождается испарением жидкости с поверхности цилиндра и этот процесс может быть описан ур-нием $Nu_D = 0{,}32\ Re^{0.6} \cdot (P_c/P_{г,м})^{0.33}$, где $Nu_D = \beta_p d/k_p$ — диффузионный критерий Нуссельта, β_p и k_p — коэфф. массоотдачи, *кг/см² час ат*, и диффузии, *м/час*, P_c и $P_{г,м}$ — полное давление смеси воздуха и пара и среднее логарифмич. значений давления воздуха у поверхности пленки и в потоке. Пленочный режим отличается высоким суммарным значением коэфф. теплоотдачи α и может быть использован для охлаждения сильно нагреваемых поверхностей. Так, при небольших $Re = 300 \div 5000$ и умеренных расходах воды был получен $\alpha \approx 1700$ *ккал/м²час град*, т. е. в 30—35 раз больше, чем при обтекании одним воздухом. Найдено, что при этом основная часть тепла ($>80\%$) отводится лобовой частью цилиндра, поэтому неполное смачивание тыловой части цилиндра оказывало незначительное влияние на средний коэфф. массоотдачи с поверхности пленки. При т-ре выше т-ры кипения орошающей жидкости наблюдается исчезновение жидкостной пленки на поверхности цилиндра, сопровождающееся резким снижением α, которое в этом случае может быть определено по ур-нию $Nu = 0{,}34\ Re^{0{,}6}$. А. Р.

80307. **Теплообмен при изменении агрегатного состояния одного из теплоносителей. Славичек** (Výména tepla v 1—2 výměniku při změně fáze jedné látky. Slavíček Emil), Chem. listy, 1955, **49**, № 8, 1101—1106 (чеш.)

Предложен метод расчета нагревателя, в котором происходит охлаждение и конденсация пара, переохлаждение конденсата в межтрубном пространстве и нагревание жидкости в трубках, образующих две последовательные секции. М. Р.

80308. **Исследование теплоотдачи при кипении бинарных смесей. Чернобыльский И. И., Лукач Ю. Е.,** Изв. Киевск. политехн. ин-та, 1956, **17**, 45—60

Экспериментально исследована теплоотдача при кипении бинарных смесей (этиловый спирт-вода и бензол-толуол) в большом объеме и при вертикальном расположении трубчатой теплоотдающей поверхности. Опыты проводились на окисленных стальных поверхностях при тепловых нагрузках $q = 16\,000 \div 130\,000$ *ккал/м² час*. Данные опытов, обработанные в координатах «коэфф. теплоотдачи $\alpha - q$», представлены в логарифмич. анаморфозе и для каждой конц-ии получены и приведены в таблице значения c и n в ур-нии $\alpha = cq^n$. Установлено, что для изученных смесей при всех значениях q величины α располагаются между соответствующими значениями α для чистых компонентов, причем α для смесей не являются аддитивными величинами. Найдено, что для смесей n изменяется в зависимости от состава и имеет миним. значение при такой конц-ии, которой отвечает наибольшее различие составов жидкости и пара. Во всех случаях интенсивность теплоотдачи в контуре была приблизительно на 20% выше, чем при кипении в большом объеме. Величина оптимального пьезометрич. уровня при кипении воды, спирта и их смесей составляет 20—35% от длины кипятильной трубы, в зависимости от q. Результаты опытов представлены также в трех системах обобщенных критериальных координат: 1) на основании ур-ния В. И. Толубинского (Тр. ИТЭ АН УССР, 1950, № 2 и 1952, № 5) $Nu \cdot Pr^{0,3} = 54\ k^{0,6}$; 2) на основании ур-ний М. А. Кичигина и Н. Ю. Тобилевича (Тр. Киевск. филиала ЦИНС, 1950) $Nu = 3{,}25\ 10^{-4}\ Pe^{0,6}\ Ga^{0,125} K_p^{0,7}$ и $Nu = 1{,}04 \cdot 10^{-4} \cdot Pe^{0,7} Ga^{0,125} K_p^{0,7}$; 3) на основании ур-ния Г. Н. Кружилина (Изв. АН СССР, ОТН, 1949, № 5) $Nu = C\ Pr^{-0,5}\ K_q^{0,7} K_u^{1/3}$. А. Р.

80309. **Исследование теплоотдачи к кипящей воде в кольцевом пространстве при умеренных тепловых потоках. Чернобыльский И. И., Тананайко Ю. М.,** Изв. Киевск. политехн. ин-та, 1956, **17**, 61—74

Исследована теплоотдача при кипении воды с умеренными тепловыми нагрузками ($q = 20\,000 \div 110\,000$ *ккал/м² час*) в кольцевом пространстве с шириной щели $\delta = 1{,}25 \div 14$ *мм* на стальной и медной поверхностях с внешним и внутренним нагревом. Обогрев водяных трубок производился водяным паром при давл. $P = 1{,}28 \div 2{,}46$ *ата*, причем разности т-р менялись от 3 до 16°. Предварительные визуальные наблюдения показали, что уменьшение δ приводит к изменению характера кипения, которое при этом происходит более равномерно, и уменьшению размеров паровых пузырей, причем поток сильно турбулизируется и паросодержание его повышается. Это устраняет местные перегревы жидкости и обуславливает снижение т-ры стенки, а также существенное

повышение коэфф. теплоотдачи α; так по сравнению с обычной трубой при $\delta = 2{,}75$ *мм* α возрастает на 20%, а при $\delta = 1{,}25$ — на 50%. Установлено, однако, что при малых δ и больших q водосодержание эмульсии в щели внезапно резко уменьшается и α снижается; для воды при $\delta = 1{,}25$ *мм* это наступает при $q = 45\,000$ *ккал/м² час*. Найдено, что расположение щели относительно источника тепла (внутренний или наружный обогрев), а также материал поверхности не оказывают влияния на процесс кипения. Для подсчета α при кипении воды в щели с $\delta < 3$ *мм* может быть применено видоизмененное ур-ние В. И. Толубинского (Тр. Киевск. политехн. ин-та, Юбилейный сб., 1948) $Nu = 26{,}4 \cdot K^{0,6}\ Pr^{-0,3} \cdot b^{0,46}$ или видоизмененное ур-ние М. А. Кичигина и Н. Ю. Тобилевича (Сб. работ Киевск. филиала ЦИНС, 1946—1949, 1951) $Nu = 1{,}63 \cdot 10^{-4} \cdot Pe^{0,6} \cdot Ga^{0,125} \cdot K_p^{0,7} \cdot b^{0,46}$, где $b = (D + d)/(D - d)$ — безразмерный симплекс, представляющий отношение смоченного периметра к эквивалентному диаметру канала, D — внутренний диаметр кипятильной трубки и d — наружный диаметр вставки. А. Р.

80310. Критериальные зависимости для теплообмена при кипении жидкостей в большом объеме. Сорокин А. Ф., Тр. Моск. энерг. ин-та, 1956, № 24, 30—40

Экспериментально исследован процесс кипения воды и водн. р-ров сахара в большом объеме на горизонтальной латунной трубе. Тепловые нагрузки q менялись от 8000 до 35 000 *ккал/м² час*, давление P — от 1 до 3 *ата* и конц-ия сахара — от 0 до 50%. Опытные данные автора, а также данные из других источников использованы для проверки и уточнения ранее предложенных обобщенных критериальных зависимостей. При обработке данных в свете зависимости Кружилина Г. Н. (Изв. АН СССР, Отд.техн.н., 1948, № 7, 967—980; 1949, № 5, 701—712) получено расчетное ур-ние: $Nu = 0{,}0877\ Pr^{-0,5} \cdot K_q^{0,7} \cdot K^{0,25}$, где $Nu = (\sigma/\gamma')^{0,5}\alpha\lambda^{-1}$, $Pr = \nu/a$, $K_q = r\gamma'' q/(AT_н \lambda\gamma')$ и $K = (A \cdot T_н \cdot c/r^2)(\gamma'/\gamma'')^2\ (\sigma/\gamma')^{0,5}$. При сопоставлении данных в свете критериальной зависимости Кутателадзе С. С. (Теплопередача при конденсации и кипении. М., Машгиз, (1952) получено расчетное ур-ние: $Nu = 6{,}25 \cdot 10^{-4} \cdot Pr^{0,2} \cdot Re^{0,7} \cdot K_p^{0,8}$, где $K_p = p \cdot 10^1 (\sigma\gamma')^{-0,5}$ и $Re = [q/(r \cdot \gamma'' \cdot \nu)](\sigma/\gamma')^{0,5}$. Найдено также, что процесс кипения в большом объеме удовлетворительно описывается критериальной зависимостью, предложенной Кичигиным М. А. и Тобилевичем Н. Ю. (Сб. работ Киевск. филиала ЦИНС, 1946—1949). При обработке опытных данных в свете этой зависимости получено третье расчетное ур-ние: $Nu = 4{,}9 \cdot 10^{-6} \cdot Pe^{0,7}\ K_p \cdot Ga^{0,2}$, где $Pe = [q/(r \cdot \gamma'' \cdot a)](\sigma/\gamma')^{0,5}$ и $Ga = (g/\nu^2)(\sigma/\gamma')^{1,5}$. Сопоставление полученных ур-ний показало, что при расчетах предпочтение следует отдавать первым двум зависимостям. В приведенных выражениях α — коэфф. теплоотдачи при кипении, λ, r, c, ν, σ — теплопроводность, теплота парообразования, теплоемкость, кинематич. вязкость и поверхностное натяжение жидкости, γ' и γ'' — плотности жидкости и пара, a — коэфф. температуропроводности, $T_н$ — т-ра кипения, $g = 9{,}81$ *м/сек²* и $A = 1/427$ *ккал/кг м*. А. Р.

80311. Теплоотдача к кипящим бинарным смесям. Вейк, Вос, Стрален (Heat transfer to boiling binary liquid mixtures. Wijk W. R. van, Vos A. S., Stralen S. J. D. van), Chem. Engng Sci., 1956, **5**, № 2, 68—80 (англ.)

Исследована теплоотдача к смесям воды (**I**) и метилэтилкетона (**II**) в области конвективного теплообмена и пузырькового кипения в большом объеме жидкости при атмосферном давлении. Найдено, что в некоторой области конц-ий **II** максим. тепловая нагрузка $q_{макс}$, отвечающая кризису пузырькового кипения, имеет значение, намного превышающее $q_{макс}$ для **I**, причем при одинаковых q разность между т-рами стенки и жидкости меньше у этих смесей, чем у **I**. Это же явление обнаружено в некоторых смесях органич. жидкостей (диоксан-метанол, 2-хлорэтанол-диизопропиловый эфир и др.). С увеличением числа углеродных атомов в молекулах спиртов и кетонов наибольшее значение $q_{макс}$ смещается в сторону уменьшения конц-ии этих компонентов. Качественно явление увеличения $q_{макс}$ может быть объяснено тем, что при определенных конц-иях компонентов т-ра точки росы образующегося пара становится равной т-ре окружающей перегретой жидкости; при этом теплоотдача к пузырям прекращается и рост их происходит только за счет диффузии. В этих условиях средний размер пузырьков несколько меньше, чем обычно, и это приводит к увеличению $q_{макс}$. А. Р.

80312. Теплоотдача от нагретых горизонтальных труб к дихлордифторметану. Бейкер (Heat transfer rates from heated horizontal tubes to dichlorodifluoromethane. Baker Merl), Refrig. Engng, 1956, **64**, № 1, 35—37 (англ.)

Экспериментально исследована теплоотдача при кипении фреона-12 в горизонтальной трубе; аппаратура и методика исследования детально описаны ранее (РЖХим, 1955, 17929). Опыты проводились в следующем диапазоне изменения параметров процесса: т-ра хладоагента 14,4÷29,4°; разность т-р между стенкой и жидкостью $\Delta t = 5 \div 8{,}9°$; расход жидкости 18÷90 *кг/час*; тепловая нагрузка $q'' = 7580 \div 22\,600$ *ккал/м² час*. Полученные данные удовлетворительно отображаются ур-нием: $c_L \cdot \Delta t \times r^{-1} = 0{,}0125\ \{q'' \cdot \mu_L^{-1} \cdot r^{-1} [\sigma \cdot g^{-1} (\gamma' - \gamma'')^{-1}]^{0,5}\}^{1/2} \cdot [c_L \times \mu_L \cdot \lambda_L^{-1}]^{1,7}$, где c_L, r, μ_L, $\lambda^{-1}{}_L$, σ и γ' соответственно — теплоемкость, теплота парообразования, вязкость, теплопроводность, поверхностное натяжение и плотность жидкости, γ'' — плотность пара, $g = 9{,}81$ *м/сек²*. А. Р.

80313. Теплопроводность внутренней термоизоляции аппаратуры высокого давления. Клинг (Die Wärmeübertragung in Innenisolierungen von Hochdruckapparaten. Kling G.), Chem.-Ingr-Techn., 1955, **27**, № 8/9, 513—523 (нем.; рез. англ., франц.)

Изложены основные требования, предъявляемые к теплоизоляционным материалам (ТМ), и характеристика некоторых ТМ (асбоцементные, шамотные, диатомитовые, фарфоровые камни, стекловидные и др.). Теплопроводность λ пористых ТМ зависит от размеров, формы и расположения пор. Передача тепла через поры происходит при малых размерах пор главным образом путем чистой λ через газ, а при порах больших размеров также за счет конвективных течений внутри пор. Круглые поры больших размеров хорошо передают тепло, так же как и горизонтальные прослойки газа, параллельные направлению теплового потока. С возрастанием давления газа влияние λ через поры увеличивается, и хороший при нормальном давлении пористый ТМ может оказаться неудовлетворительным при давлениях порядка 600 *ата*. Приведены зависимости изменения коэфф. λ различных сортов ТМ от давления газа и разности т-р; изучены λ диатомитовых шамотных, фарфоровых и асбоцементных камней в среде N_2, H_2 и CO_2 при давлении до 1000 *ата* и т-рах от 50 до 500°. Полученное на основании теории подобия и данных обработки опытов ур-ние, представляющее отношение конвективного коэфф. теплопроводности λ_k ТМ и коэфф. чистой теплопроводности газа λ_0, позволяет вычислить теплопроводность различных сортов ТМ при любом давлении и т-ре по нескольким эксперим. величинам для более низких давлений одного какого-либо газа. Подчеркивается, что ТМ для высоких давлений должен быть очень мелкопористым, а при переходе к сверхвысоким давлениям целесообразно в качестве ТМ применять гомогенные твердые в-ва с низким коэфф. λ. Э. Н.

ХИМ

80314. Предварительная оценка характеристик теплообменника. Ауро, Андрес (Make your heat exchanger design estimates more complete. Auro Michael A., Andres Edward A.), Chem. Engng, 1956, **63**, № 3, 208, 210 (англ.)

Составлена номограмма для предварительной оценки основных характеристик кожухотрубных теплообменников, связывающая между собой следующие величины: поверхность теплопередачи (при длине трубок 4,9 и 2,5 *м*), диаметр трубок (19—38 *мм*) и их число (10—1000), внутренний диаметр кожуха (0,2—1,2 *м*). Номограмма учитывает также число последовательных ходов (1, 2, 4, 6, 8) и способ расположения трубок в решетках (шахматное и коридорное). Ю. П.

80315. Данные для расчета термосифонных испарителей. Ли, Дорси, Мур, Мейфилд (Design data for thermosiphon reboilers. Lee D. C., Dorsey J. W., Moore G. Z., Mayfield F. Drew), Chem. Engng Progr., 1956, **52**, № 4, 160—164 (англ.)

Экспериментально определены общий коэфф. теплопередачи k и тепловые нагрузки q в вертикальных трубчатых испарителях с естественной циркуляцией жидкости (термосифонные испарители). Опыты проводились на одиночной трубке с наружным диам. 25 *мм* и длиной $\sim$3 *м*, обогреваемой водяным паром при 17 *ати* и включенной в циркуляционный контур. Получены данные по кипению воды (при давл. $p = 0{,}26 \div 9$ *ата*) и шести органич. жидкостей (при $p = 0{,}14 \div 12{,}6$ *ата*). Найдено, что для всех жидкостей k линейно растет с увеличением общей разности т-р Δt до некоторого максим. значения, отвечающего наибольшей тепловой нагрузке $q_{\text{макс}}$. С дальнейшим возрастанием q в кипятильной трубке образуются паровые пробки и возникает прерывистое, волнообразное движение жидкости, сопровождающееся падением k. Наибольшие значения $q_{\text{макс}} = 270\,000$ *ккал/м² час* и $k = 12\,200$ *ккал/м² час град* получены для воды при 9 *ата*, наименьшие — $k = 980$ *ккал/м² час град* — для этилтолуола при 0,138 *ата*. Визуальными наблюдениями установлено, что для устойчивой работы кипятильника необходимо, чтобы q было по крайней мере на 10% ниже $q_{\text{макс}}$. Данные по $q_{\text{макс}}$ и коэфф. теплоотдачи α при кипении представлены графически в виде обобщенной зависимости между комплексами, включающими физ. свойства жидкостей и параметры процесса, с помощью которой могут быть определены $q_{\text{макс}}$ и при α заданных условиях работы испарителя. А. Р.

80316. Применение натрия и натриево-калиевого сплава в качестве теплоносителей. Холл, Крофтс (Use of sodium and sodium-potassium alloy as a heat-transfer medium. Hall W. B., Crofts T. I. M.), Fluid Handling, 1956, № 73, 45—48 (англ.)

Дана характеристика Na и Na-K-сплава как теплоносителей (Т), которые менее агрессивны к металлам, чем Hg и сплав Pb-Bi, дешевле и не ядовиты. Отмечены трудности при использовании этих Т: возможность их окисления внутри контура и опасность воспламенения при соприкосновении с атмосферным воздухом. Описана эксперим. установка со сплавом Na-K, состоящая из 2 контуров, связанных трубчато-канальным теплообменником. Принудительная циркуляция Т осуществляется в каждом контуре отдельным однофазным электромагнитным насосом. Интенсивность теплового потока в трубчато-канальном теплообменнике может достигать 1 *квт/см²*. Термич. напряжения, возникающие при температурном перепаде 250° в стенке трубы толщиной 0,5 *мм*, имеют порядок 62 *кг/мм²*. Даны основные сведения о примененных конструкционных материалах, технике монтажа, конструкции вентилей, насосов, способах хранения рассматриваемых Т. Измерение уровня жидкого металла осуществляется электроконтактным способом, причем в качестве контактов использовались обычные свечи зажигания, а при более высоких т-рах цикла успешно применялся указатель уровня с γ-лучами. Высоту столба металла в манометрич. трубках определяли измерением сопротивления их участков или по изменению индуктивности катушки при перемещении вдоль трубки. Уровень в баке измерялся магнитным указателем уровня. Расход металла измерялся соплами или трубой Вентури. Для измерения давления применялись обычные пружинные манометры с трубкой Бурдона, при этом разделительной жидкостью являлось силиконовое масло, а при более высоких т-рах—эвтектика Na—K. Манометры с диафрагмой могут применяться при непосредственном контакте с жидким металлом. Для обеспечения бесперебойной работы установки необходимо удалять образующиеся окислы, что осуществляется в спец. ловушке, через которую непрерывно проходит 1—2% общего потока Т; окислы выпадают вследствие понижения т-ры в ловушке от 250 до 150°. Э. Н.

80317. Вопросы эксплуатации градирен с принудительной циркуляцией воздуха. Часть II. Тоу (Maintenance problems with mechanical-draught cooling towers. Part 2. Tow D. J.), Chem. and Process Engng, 1956, **37**, № 1, 8—12 (англ.)

В градирнях с принудительной конвекцией воздуха наиболее целесообразно применять деревянную решетчатую насадку, которая вызывает разбрызгивание воды на мелкие капли. Хордовая насадка, предназначенная для стекания воды в виде пленки, обладает рядом недостатков: наличие в воде масла приводит к неполному смачиванию насадки, она быстрее загрязняется минер. отложениями, малодоступна для осмотра и замены, требует большего расхода дерева. Встречаются три системы распределения воды по сечению градирни. 1. Система сопел с отверстиями, обращенными вверх; сопла устанавливаются на 1,8—2,5 *м* ниже сепараторов капель, давление на выходе из сопла 0,35—0,4 *кг/см²*; система обеспечивает равномерное распределение воды в виде мелких капелек, работает надежно и подлежит освидетельствованию через каждые 9—12 месяцев. 2. Система сопел с отверстиями, обращенными вниз; сопла устанавливаются возможно выше, работают при давлении на выходе $\sim$ 0,1 *кг/см²*, причем вода направляется на спец. разбрызгивающие тарелки; система проверяется через каждые 3—6 месяцев. 3. Система открытого типа с напорным резервуаром, в дне которого выполнены отверстия с направляющими патрубками; под каждым из них расположена разбрызгивающая тарелка; система наименее надежна и требует непрерывного наблюдения, так как весьма склонна к засорению. Бассейн градирни чаще всего выполняется из бетона, иногда покрытого защитным слоем битуминозного материала; деревянные бассейны негерметичны — часть воды всегда теряется; иногда бассейны выполняются из стали. В деревянных бассейнах уровень воды должен быть всегда выше анкерных болтов и плит, так как в противном случае они быстро корродируют. Для привода вала применяются спец. редукторы, которые чаще всего соединяют горизонтальный вал приводного мотора с вертикальным валом вентилятора. Большое внимание уделяется смазке редуктора: ежемесячно проверяется уровень масла в ванне, и если он повышается, то из нижней части ванны берется проба масла; независимо от этого анализ масла производится один раз в каждые три месяца. Ежегодно проверяются подшипники, масляные уплотнения. Лопасти вентиляторов изготовляются из литой или нержавеющей стали, литого алюминия и по своей конструкции подобны крылу самолета. Ежегодно лопасти тщательно осматриваются для выявления дефектов. Лопасти из углеродистой стали или алюминия покрываются защитным слоем путем металлизации, напр. цинком, а затем окрашиваются. Каждые 3–4 года производится балансировка вентилятора. Приводные моторы—закрытого типа с воздушным охлаждением, двухскоростные. Сделаны некоторые рекомендации по эксплуатации градирен в зимнее время. Часть I см. РЖХим, 1956, 53323. Ю. П.

ХИМ

80318. Лаборатория для испытания холодильного оборудования. Фаркуар (UL facilities for testing refrigeration equipment. Farquhar W. A.), Industr. Refrig., 1956, **130**, № 5, 33—34, 58 (англ.)

Описана лаборатория для испытаний небольших холодильных установок и установок для кондиционирования воздуха. Основной частью лаборатории являются три камеры общей площадью 45 *м*², в каждой из которых может автоматически поддерживаться заданный режим по т-ре и влажности. Для гидравлич. испытаний аппаратуры используются два насоса, один из которых развивает давление воды до 460 *кг/см*², а другой — до 1400 *кг/см*². Имеется спец. дождевальная установка для испытаний электроаппаратуры. Ю. П.

80319. Определение расходных коэффициентов для одноступенчатой абсорбционной холодильной установки (отнесенных к $Q_0 = 100\,000$ *ккал/час*). Номограмма (Verbrauchszahlen einstufiger Absorptionskälteanlagen (bezogen auf $Q_0 = 100\,000$ kcal/h). Arbeitsblatt), Kältetechnik, 1956, **8**, № 5, вкладыш (нем.)

Номограмма для определения расходов греющего пара, охлаждающей воды и энергии перекачивания р-ра в зависимости от т-ры испарения (10÷60°) для установки, работающей на водо-аммиачном р-ре. Ю. П.

80320. Характеристики конденсаторов и холодильников, охлаждаемых воздухом. Шуленберг (Betriebserfahrungen mit luftgekühlten Kondensatoren und Kühlern. Schulenberg F.), Chem.-Ingr-Techn., 1955, **27**, № 5, 262—268 (нем.; рез. англ., франц.)

Описаны конструкция и технологич. параметры наиболее распространенных видов охлаждаемых воздухом холодильников (ОВХ) для жидких теплоагентов и конденсаторов (ОВК) для углеводородов (метанола, кротонового альдегида).ОВХ характеризуются простотой конструкции и высокими теплосъемами (до 600 000 *ккал/час*). При повышении т-ры охлаждающего воздуха (в летнее время) работу ОВК можно улучшить повышением его относительной влажности; это осуществляется распылением воды спец. соплами на входе охлаждающего воздуха в ОВК. Приведены данные об экономичности ОВХ и ОВК для различных охлаждаемых сред и температурных условий в сравнении с холодильниками и конденсаторами, охлаждаемыми водой. В. Г.

80321. Выбор наиболее экономичной холодильной установки и зависимость между мощностью компрессора и величиной поверхности охлаждения. III. Миллер (Wahl der wirtschaftlichsten Kälteanlage und Zusammenhange zwischen Kompressorleistung und Kühlflächengröße. III. Miller Alfred), Brauwelt, 1953, **93**, № 45, 572—575 (нем.)

Рассматриваются затраты, определяющие стоимость эксплуатации и экономичность холодильника. Нормальная продолжительность работы холодильника 14—16 час. в сутки; при хранении сухих продуктов она может быть увеличена до 20 час. Длительное время работы установки является в производственном и экономическом отношениях более выгодным, чем короткое. Сообщение II РЖХим, 1956, 38381. Г. В.

80322. О применении ангидридов. Бруке (Regard sur les anhydrides. Brouquet J.-P.), Rev. prat. froid, 1956, **12**, № 31, 34—38 (франц.)

Рассмотрены возможности более рационального использования CO_2 и SO_2 в качестве хладоагентов и указано, что их замена аммиаком и фреоном не всегда обоснована. И. С.

80323. Термодинамические свойства карена 7 (азеотропная смесь CCl_2F_2 и CH_3CNF_2). Часть I. Пеннингтон (Part I. Thermodynamic properties of Carrene — 7. An azeotropic mixture of CCl_2F_2 and CH_3CNF_2). Pennington W. A.), World Refrig., 1956, **7**, № 5, 255—258 (англ.)

Экспериментально определены термодинамич. свойства нового хладоагента, представляющего собой азеотропную смесь CCl_2F_2. и CH_3CNF_2. Установлена зависимость между давлением нас. паров и т-рой по опытным данным в интервале т-р 7—42°. А. Р.

80324. Таблицы термодинамических свойств воды и водяного пара для давления до 400 *ат* и температуры до 750° С. Ривкин С. Л., Сирота А. М., Теплоэнергетика, 1956, № 8, 52—54

80325. Применение центробежных компрессоров для сжатия аммиака. Шедд (The centrifugal compression of ammonia. Shedd Harry W.), Industr. Refrig., 1955, **129**, № 3, 13—17 (англ.)

Рассмотрены особенности применения центробежных компрессоров для сжатия аммиака в холодильных установках. Приведены сравнительные данные по монтажным и эксплуатационным затратам для компрессорных установок поршневого и центробежного типа. Р. Т.

80326. Тепло- и массопередача в зернистом слое. I, II. Аэров М. Э., Умник Н. Н., Ж. техн. физики, 1956, **26**, № 6, 1233—1242; 1243—1250

I. Исследована массопередача при возгонке с поверхности гранул нафталина (Н) в поток воздуха или водорода. Сферич. зерна Н укладывались в один или два ряда в слое засыпки из металлич. зерен такого же размера и кол-во сублимировавшего Н определялось взвешиванием. В предварительных опытах определено равновесное парц. давление Н в области т-р 20—34°, и по наклону прямых в системе координат $p - 1/T$ теплота возгонки определена равной 129 *ккал/кг*, что на 10% ниже теплоты возгонки в вакууме. Экспериментально определен коэфф. диффузии $D_г$ паров Н при 25° и давл. 745 *мм* рт. ст., который оказался равным: для системы Н—воздух 0,02155 *м*²/*час* и для системы Н—водород 0,055 *м*²/*час*. Результаты опытов по возгонке Н в поток газов представлены графически в системе координат $Nu_{эD}/Sc^{1/3} - Re_э$ и установлено наличие трех областей с различными соотношениями между критериями: а) при $Re_э > 30$ $Nu_{эD}/Sc^{1/3} = 0{,}395\,Re_э^{0{,}64}$; б) при $Re_э = 30 \div 2$ $Nu_{эD}/Sc^{1/3} = 0{,}725 \cdot Re_э^{0{,}47}$; в) при $Re_э < 2$ $Nu_{эD}/Sc^{1/3} = 0{,}515 \cdot Re_э^{0{,}85}$. В этих выражениях $Nu_{эD} = \beta \cdot P_{иг} \cdot d_э \times M/(D_г \cdot \gamma)$ — диффузионный критерий Нуссельта; $Sc = 3600\ \mu g/(D_г \cdot \gamma)$ — критерий Шмидта; $Re_э = 4G/(3600\,a \times \mu \cdot g)$ — критерий Рейнольдса для зернистого слоя; β — коэфф. массопередачи, *кг-моль/м² · (кг/м²) · час*; $p_{иг}$ — среднее парц. давление инертных газов (воздуха или водорода), *кг/м*²; $d_э$ — эквивалентный диаметр зернистого слоя, *м*; M — мол. вес. газовой смеси; μ — вязкость газа, *кг сек/м*²; $g = 9{,}81$ *м/сек*²; γ — уд. вес. газа, *кг/м*³; a — поверхность зерен на единицу объема слоя, $1/M$, G — весовая скорость газа, *кг/м² час*.

II. Приведен критич. обзор работ других авторов по тепло- и массопередаче в твердой поверхности. Сопоставление данных по массопередаче в зернистом слое и по теплообмену в шахматно-расположенном поперечно-обтекаемом пучке труб подтвердило общность этих процессов. Показано, что при $Re > 50$ тепло- и массопередача от зернистого слоя и трубчатки, а также от отдельного шара и цилиндра в свободном потоке (при тех же значениях Re) приближенно равны между собой. А. Р.

80327. Тепло- и массопередача в распылительных сушилках. Маршалл (Heat and mass transfer in spray drying. Marshall W. R., Jr), Trans. ASME, 1955, **77**, № 8, 1377—1385 (англ.)

Коэфф. массопередачи k_g и теплопередачи α_c при испарении капли жидкости в потоке газа в распылительной сушилке могут быть подсчитаны по следующим

XUM

ур-ниям: $k_g = (k_g)_0 \cdot [1 + 0,3Re^{0,5}Sc^{1/3}]$ и $\alpha_c = (\alpha_c)_0 \times [1 + 0,3Re^{0,5} \cdot Pr^{1/3}]$, где $(k_g)_0$ и $(\alpha_c)_0$ — коэфф. массо- и теплопередачи при отсутствии относительного движения капли и газа; $Re = v_a \cdot x \cdot \rho_a / \mu$; $Sc = D_v \rho_a / \mu$; $Pr = c_p \cdot \mu / \lambda$; c_p, μ, λ и ρ_a — теплоемкость, вязкость, теплопроводность и плотность газовой пленки, окружающей каплю; v_a — относительная скорость между каплей и газом; D_v — коэфф. диффузии пара в газовой пленке; x — диаметр капли. Для случая испарения в потоке воздуха ур-ние для α_c упрощается и принимает вид $\alpha_c = (0,028 / x) \cdot [1 + 0,27Re^{0,5}]$. Время, необходимое для уменьшения диаметра капли от x_0 до x при отсутствии относительного движения фаз, $\theta = \rho_L \cdot r_s (x_0^2 - x^2)/(8\lambda \cdot \Delta t_m)$, где ρ_L — плотность жидкости, r_s — скрытая теплота парообразования, x_0 — начальный диаметр капли и Δt_m — средняя разность между т-рами воздуха и капли. Детально изложен метод ступенчатого расчета скорости изменения размера капель при наличии относительного движения воздуха и жидкости. Рассмотрены также некоторые особенности испарения капель р-ров твердых в-в. А. Р.

80328. **Упрощенные расчеты равновесия пара и жидкости. Ворвейк** (Vapor-liquid values made easy. Voorwijk J. F.), Chem. Engng, 1956, 63, № 5, 201—202 (англ.)

Построена номограмма, позволяющая определять равновесные составы жидкости и пара для бинарных систем, следующих закону Рауля, а также переводить весовые доли в молярные или объемные, а объемные доли в молярные для бинарных систем. Ю. П.

80329. **Непрерывная ректификация. I. Основные зависимости. II. Бинарные смеси Коимбра** (Retificação continua. I. Relações fundamentais. II. Misturas binarias. Coimbra Alberto L.), Engenharia e quim., 1955, 7, № 6, 1—5; 6—12 (порт.)

I. Приводятся расчеты для непрерывно действующих ректификационных колонн: материальный и тепловой балансы (в упрощенном виде), влияние термич. условий питания колонны и др.

II. Описан графич. метод расчета процесса непрерывной ректификации бинарных смесей с использованием диаграммы Мак-Кэба и Тиле. Е. С.

80330. **Массообмен в процессе пленочной ректификации. Турбулентный поток пара. Малюсов В. А., Умник Н. Н., Жаворонков Н. М.**, Докл. АН СССР, 1955, 105, № 5, 1057—1059

Исследован процесс пленочной ректификации в колоннах с орошаемой полой трубкой диам. 6,5; 10 и 22 *мм* при турбулентном потоке пара. Опыты выполнены со смесями бензол-дихлорэтан, бензол-четыреххлористый углерод, этиловый спирт-вода и *н*-гептан-толуол. При обработке опытных данных предполагалось, что основное сопротивление массообмену сосредоточено в газовой фазе так же, как и при ламинарном потоке пара (см. РЖХим, 1956, 53338). Установлено, что существенное влияние оказывает диаметр колонны. Опытные данные авторов, а также ряда других исследователей, хорошо отображаются ур-нием: $h_{or} = 11,1\, d^{0,64} \cdot Re_r^{0,23} \cdot Pr_r^{0,6}$, где высота единицы переноса массы $h_{or} = vd / 4k_r$; v — скорость газа, d — диаметр колонны, k_r — коэфф. массопередачи, Re_r и Pr_r критерии Рейнольдса и Прандтля для газовой фазы. Ур-ние рекомендуется для значений $Re_r = 1000 \div 15000$. Ю. П.

80331. **О разделении жидких смесей частичной конденсацией их паров. Герман** (Über die Zerlegung von Flüssigkeitsgemischen durch teilweise Kondensation ihrer Dämpfe. Herrmann Erich), Chemiker-Ztg, 1956, 80, № 4, 102—104; № 5, 131—134; № 6, 169—173 (нем.; рез. англ., франц., итал.)

I. В работе дефлегматора (Д) возможны два предельные режима (А и В): А — сопротивление переносу в-ва в паровой фазе отсутствует, содержание легколетучего компонента в ядре потока (X_D) и на поверхности раздела фаз (X_{D_0}) равны; разделительное действие J обусловлено лишь степенью конденсации и формой кривой фазового равновесия. В — $X_{D_0} > X_D$ и состав конденсата на границе раздела фаз (X_{F_0}) равен, в рассматриваемом поперечном сечении X_D. Приведены ур-ния, характеризующие J в режимах А и В, и предложено ур-ние, определяющее J при частичной конденсации в промежуточных режимах: $J = \int_{y_e}^{y_a} dy / (y - x) = \ln (v+1) f (x_e' \beta F / C_g)$, где x, y — равновесные концентрации жидкости и пара, y_e и y_a — молярные доли низкокипящего компонента в парах на входе и выходе из Д, v — степень конденсации, x_e' — наклон кривой равновесия в точке x_e, β — коэфф. массопередачи, F — поверхность массопередачи, C_g — кол-во конденсата, образующегося в единицу времени на поверхности F; для режима А значение $f (x_e' \beta \cdot F / C_g) = 1$, а для режима В эта функция равна $x_e' \beta F / C_g$.

II. Описана установка и приведены результаты опытов по противоточной конденсации смесей ацетон — метанол и этанол — вода в трубках различных длин и диаметров при внешнем охлаждении их водой. В трубках одинакового диам. (23 *мм*), но разной длины (35—185 *см*) J приближается к значению, соответствующему режиму А в длинных трубках, и режиму В в коротких. В трубках одинаковой длины (45 *см*), но разного диам. (6—39 *мм*) режим А наблюдается в узких трубках (6 *мм*) при малых тепловых нагрузках, а режим В в широких трубках в области больших тепловых нагрузок. J в сильной степени зависит от отношения длины трубки L_g к ее диаметру d, что иллюстрируется приведенными графиками. В трубке $d = 23$ *мм*, L_g 35 *см* проведены опыты на системе этанол — вода при давл. 50—760 *мм* рт. ст.; изменение давления не влияет на J.

III. Приведены результаты опытов по определению J при частичной конденсации смесей ацетон — метанол в вертикальных, охлаждаемых снаружи трубках ($d = 23$ *мм*, L_g 35, 105, 145 *см*) при прямоточном движении пара и пленки конденсата; в этом случае J меньше, чем при противотоке, и составляет 0,78 для трубки $L_g = 35$ *см* и 0,66—0,67 для трубок $L_g = 105—145$ *см* от значения J при противотоке. Описаны результаты опытов по испытанию моделей змеевикового конденсатора (с конденсацией на наружной поверхности) и аппарата, в котором конденсация протекала на поверхности трубки Фильда, вставлявшейся внутрь трубки с изолированной наружной поверхностью. Установлено, что конструкция Д и состав смесей существенно влияют на J. Для получения наибольшего J рекомендуется: применение противотока пара и жидкости, перемешивание пара; увеличение L_g / d; обеспечение равномерной работы поверхности охлаждения; уменьшение тепловой нагрузки. В. К.

80332. **О влиянии вакуума на ректификацию. Робу** (Asupra influenţei vidului in fracţionare. Robu I. V.), Rev. chim., 1956, 7, № 5, 263—267 (рум.; рез. русс., нем.)

Рассмотрено влияние вакуума на процесс ректификации. Выведено ур-ние, связывающее фактич. число тарелок с абс. давлением и определяющее оптимальное давление. З. Х.

80333. Новый тип насадки для промышленных ректификационных и абсорбционных колонн. Мак-Вильямс, Пратт, Делл, Джонс (Spraypak: a new industrial distillation and absorption tower packing. McWilliams J. A., Pratt H. R. C., Dell F. R., Jones D. A.), Trans. Instn Chem. Engrs, 1956, **34**, № 1, 17—43 (англ.)

Исследованы гидродинамич. характеристики и разделительное действие сетчатой насадки (СН) нового типа для контактных колонн. СН выполняется из однослойной листовой металлич. сетки, которая гофрируется и после сборки образует пакет с сотовой структурой, аналогичной описанной в работе Скофилда (Scofield R. C., Chem. Engng. Progr. 1950, **46**, 405). Действие СН основано на многократном образовании и слиянии большого числа струй текущей вниз жидкости, которые при этом приходят в тесное соприкосновение с газом. Определение гидродинамич. характеристик СН (распределение жидкости, сопротивление газовому потоку, удерживающая способность, унос жидкости, предельная нагрузка) для различных размеров и модификаций СН производилось в колонне прямоугольного сечения 685×380 *мм*, выполненной из органич. стекла, при высоте пакета насадки 1200 *мм*. Условия, отвечающие захлебыванию колонны, с точностью ±10% отображаются в графич. форме зависимостью $(L/G)(\rho_g/\rho_l)^{1/2}=\varphi[(v_{gf}^2\cdot\rho_g\cdot S^{0,3}\gamma\times p^{0,25})/(\rho_l\cdot h)$, где L, G — весовые скорости жидкости и газа, ρ_g, ρ_l — плотности газа и жидкости, v_{gf} — линейная скорость газа в условиях захлебывания, γ — поверхностное натяжение, S — ширина металлич. полосок, ограничивающих отверстия в сетке, p — расстояние между соседними выступами СН, h — высота выступов. Опыты проводились с водой и воздухом. Разделительное действие СН определялось на установке с металлич. колонной прямоугольного сечения с теми же размерами при высоте пакета 6 *м*; производилась ректификация воды с целью получения тяжелой воды, а также ректификация смесей четыреххлористого углерода и бензола. Для наиболее удачной конфигурации СН высота, эквивалентная теоретич. тарелке (ВЭТТ), установлена равной 380 *мм* в условиях захлебывания и 610 *мм* при скорости, составляющей 60% критич. Работа СН устойчива как в области нагрузок, лежащих ниже критич. (соответствующей захлебыванию), так и при более высоких нагрузках; в последнем случае несколько возрастает унос жидкости. Пропускная способность СН в 2,5—3 раза выше, чем для наиболее эффективных колпачковых тарелок при расстоянии между ними 450 *мм*; учитывая значения ВЭТТ, характерные для СН, можно считать, что объем колонны уменьшается вдвое по сравнению с колонной, снабженной колпачковыми тарелками. Это приводит к значительному уменьшению затрат при изготовлении колонн с СН. Ю. П.

80334. Сопротивление, удерживающая способность и к. п. д. большой колпачковой тарелки. Гарнер, Фрешуотер (Pressure drop, hold-up, and efficiency of a large bubble cap plate. Garner F. H., Freshwater D. C.), Trans. Instn Chem. Engrs, 1955, **33**, № 4, 280—288 (англ.)

Изучена гидродинамика колпачковой тарелки диам. 1525 *мм*. Число колпачков 36 шт., диаметр колпачка 125 *мм*, число прорезей 20 шт. Опыты проводились с водой и воздухом на установке, описанной ранее (РЖХим, 1954, 45889). На основании анализа опытных данных установлено, что жидкость на тарелке движется по сложному спиральному пути, постоянно вспениваясь, причем пена отбрасывается в обратном направлении воздухом, выходящим из прорезей в колпачках. Сопротивление колпачка $h_г$ *см* непрерывно растет с увеличением расхода воздуха G. Однако при увеличении расхода воды $h_г$ вначале растет, достигая максимума, а затем начинает уменьшаться, что, по-видимому, объясняется возникновением обходных потоков светлой жидкости, не подвергающейся вспениванию. Кол-во воды, образующей пену Q_f, должно рассматриваться как мера длительности контакта газа и жидкости; величина Q_f мало зависит от G в области $G>28$ *м³/мин*, но быстро увеличивается с возрастанием расхода воды L. Зависимость к. п. д. E от G типична для колпачковых тарелок: в определенной области значений $28<G<84$ *м³/мин* величина E мало меняется; при дальнейшем уменьшении и увеличении G значение E падает. Зависимость E от L выражена отчетливо и для исследованной тарелки достигает максимума при $L\approx 90$ *л/мин*. Ю. П.

80335. Теория молекулярной дистилляции и ее применение. — (Molecular distillation — its theory and uses.—), Canad. Chem. Process., 1954, **38**, № 10, 29—30, 32, 34, 36 (англ.)

Рассмотрены принцип действия и устройство установок для молекулярной дистилляции с поверхности стекающей пленки и с вращающегося испарителя для разделения триглицеридов, концентрирования витамина А и других произ-в, а также миниатюрных дистилляторов для аналитич. целей. А. Р.

80336. Обоснование расчетного уравнения скорости абсорбции окислов азота серной кислотой. Малин К. М., Бухман А. С., Ж. прикл. химии, 1956, **29**, № 3, 330—334

При абсорбции окислов азота (**I**) серной к-той конц-ии >78—79% скорость сорбции **I** практически не зависит от конц-ии к-ты и контролируется сопротивлением газовой пленки, как и в случае физ. абсорбции хорошо растворимых газов; ее следует рассчитывать по ур-нию $N_A=K_Г\cdot\Delta P_Г$, где $\Delta P_Г$ — разность парц. давлений **I** и $K_Г$ — коэфф. абсорбции. А. Р.

80337. Применение адсорбции в технике. Часть 2. Мантелл (Adsorption as an engineering tool. Part 2. Mantell C. L.), Chem. in Canada, 1955, **7**, № 6, 60, 62, 66, 68 (англ.)

Обзор по применению адсорбции в пром-сти (очистка воды, приготовление различных медицинских препаратов, очистка природного газа, гиперсорбция и т. д.). Библ. 11 назв. Часть 1 см. РЖХим, 1956, 38404. Н. К.

80338. Метод расчета гиперсорбционных колонн. Эсаян (Metoda de calcul a coloanelor de hipersorbţie. Esayan Mariana), Rev. chim., 1956, **7**, № 4, 198—205 (рум.; рез. русс., нем.)

Описаны схема и метод расчета гиперсорбционной колонны (К) для разделения газообразных углеводородов в движущемся потоке активированного угля. Расчет гиперсорбционной К идентичен расчету ректификационной К. Часть десорбированного продукта, возвращаемого в К, рассматривается как флегма, а адсорбированная и неадсорбированная фазы — как жидкая и паровая фазы в ректификационной К. З. Х.

80339. Экстракция в системе жидкость — жидкость. Часть VII. Скорости захлебывания и данные по массопередаче для ротационных кольцевых колонн. Торнтон Пратт. Часть VIII. Экстракция уранилнитрата в колонне со смоченными стенками. Мердок, Пратт (Liquid — liquid extraction. Part VII. Flooding rates and mass transfer data for rotary annular columns. Thorton J. D., Pratt H. R. C. Part VIII. The extraction of uranyl nitrate in a wetted wall column. Murdoch R., Pratt H. R. C.), Trans. Instn Chem. Engrs, 1953, **31**, № 4, 289—306, 307—326 (англ.)

VII. Исследованы скорости, соответствующие захлебыванию, и коэфф. массопередачи в ротационно-кольцевых экстракционных колоннах диам. 50,8; 101,6; 152,4 *мм*, высотой ∼480 *мм* (при диам. 50,8 *мм*) и ∼900 *мм* при

XUM

кольцевом зазоре между стенкой и ротором от 6,3 *мм* до ~ 40 *мм*. Исследование проводилось для систем вода — растворитель (толуол, бутилацетат, этилацетат, метилизобутилкетон и изооктан). В качестве растворяемого в-ва в опытах использовался ацетон. Для случая отсутствия нераспределенного между фазами ацетона выведены ур-ния для определения скоростей захлебывания сплошной и дисперсной фаз в функции от «характеристич.» скорости, т. е. средней скорости капель при нулевой скорости потоков. Выведено также ур-ние зависимости «характеристич.» скорости от физ. свойств системы, размеров колонны и числа оборотов ротора. При наличии ацетона в фазе р-рителя и переходе растворенного в-ва от р-рителя к воде предельная нагрузка колонны повышается на 200—300%; при переходе же в-ва в обратном направлении эта нагрузка, наоборот, снижается на 10%. Скорость массопередачи определялась для систем толуол — вода — ацетон и бутилацетат — вода — ацетон и выражалась высотой единицы переноса (HTV). Установлено, что основная часть сопротивления массопередаче для всех исследованных систем приходится на фазу р-рителя. Значения HTV для сплошной фазы могут быть приняты примерно постоянной величины. Значения HTV для дисперсной фазы изменяются с изменением физ. свойств системы, размеров колонны, числа оборотов ротора и направления массопередачи. Указывается на возможность конструирования колонн такого типа любой производительности при условии постановки лабор. опытов для получения некоторых величин по массопередаче для рассматриваемой системы.

VIII. Исследован процесс массопередачи для систем уранилнитрат — вода — р-ритель (метилизобутилкетон или дибутоксидиэтиловый эфир). Опыты проводились в стеклянной трубке внутренним диам. 25 *мм* и высотой 1246 *мм*. Указывается, что скорость исследованных процессов массопередачи в аппарате пленочного типа определяется скоростью прямой и обратной диффузии экстрагируемого в-ва относительно поверхности раздела фаз (ПР) и сопротивлением на самой ПР, т. е. скоростью гетерогенной хим. р-ции. Найдено, что сопротивления пограничных пленок являются величинами одного порядка, но сопротивление на ПР для метилизобутилкетона составляет 10—35% от общего сопротивления, а для дибутоксидиэтилового эфира 5—20%. Относительные значения сопротивления на поверхности раздела фаз возрастают с увеличением скоростей потоков за счет уменьшения диффузионных пленочных сопротивлений. Для исследованных систем, а также на основе данных других исследователей для систем уксусная к-та — метилизобутилкетон — вода и фенол — керосин — вода получено следующее ур-ние массопередачи через пленку р-рителя $K_s / V_s = 9{,}0\,(dV_s \rho_s / \mu_s)^{-0,4}\,[\mu_s /(\rho_s D_s)]^{-2/3}$, где K_s — коэфф. массопередачи для пленки р-рителя, *см/сек*, V_s — скорость р-рителя, *см/сек*, d — диаметр трубки, *см*, ρ_s — плотность, *г/см*^{3}, μ_s — вязкость, *г/см·сек*, D_s — коэфф. диффузии, *см*^{2}*/сек*. Указывается, что экстрагирование для данной системы сопровождается хемосорбцией. Были подсчитаны значения констант скоростей р-ции, исходя из величин сопротивления на ПР. Часть VI см. РЖХим, 1956, 34788. С. К.

80340. Экстракция из шламов с помощью ионообменных смол. Суинтон, Уэйсс (Extraction from slurries by ion-exchange resins. Swinton E. A., Weiss D. E.), Austral. I. Appl. Sci., 1956, **7**, № 1, 98—112 (англ.)

Через ионообменную смолу (ИС), минуя фильтры, пропускали суспензию сернокислого р-ра U_3O_8 (2,5 *г/л*). Опыты проводили на стеклянной колонке диам. 10 *см*, высотой 91 *см*, содержащей слой ИС высотой 84 *см*. Перемещение суспензии осуществлялось пульсатором (диафрагменным насосом с эксцентриком), такой способ перемещения суспензий легко осуществим и приближается к обычно применяемому методу пропускания прозрачного р-ра. Целесообразнее осуществлять последующую регенерацию ИС после прохождения суспензии, исключив фильтры. К. С.

80341. Определение числа идеальных ступеней для сложной экстракционной системы жидкость — жидкость. Питерсон, Бейер (Prediction of ideal-stage requirements in complex liquid-liquid extraction systems. Peterson H. C., Beyer G. H.), A. I. Ch. E. Journal, 1956, **2**, № 1, 38—41 (англ.)

Излагается методика построения равновесных и рабочих линий для определения необходимого числа теоретич. ступеней, пригодная для сложных систем с независимым распределением компонентов. Методика иллюстрируется расчетом и эксперим. данными по разделению циркония и гафния в азотнокислой среде с использованием в качестве р-рителя смеси, состоящей из 60% трибутилфосфата и 40% *н*-гептана. К. С.

80342. Современное состояние теории и практики сушки. Маршалл (The current status of the theory and practice of drying. Marshall W. R.), Chem. in Canada, 1955, **7**, № 11, 62, 64, 66, 68, 70, 72 (англ.)

Описаны новые методы сушки: вымораживание и дисперсионная сушка (распылительная, пневматич. и в псевдоожиженном слое). Приведены комбинированные схемы сушки. Дан анализ факторов влияющих на скорость распылительной сушки. Приводятся диаграммы для определения времени испарения самых крупных капель. Изучению подлежат важные проблемы: рационального распределения и регулирования скорости потока в прямоточных сушилках; разработки более совершенных методов расчета периода падающей скорости сушки; влияния массопередачи на теплопередачу (методы расчета); закономерности испарения (изучены только законы испарения единичной капли). Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 53346. Н. Б.

80343. Применение перегретых паров в качестве сушильного агента при сушке. Лейн, Стерн (Application of superheated-vapor atmospheres to drying. Lane A. M., Stern Stuart), Mech. Engng, 1956, **78**, № 5, 423—426 (англ.)

Сушильные установки, в которых в качестве сушильного агента используется перегретый пар жидкости, извлекаемой из обрабатываемого материала (М), имеют следующие преимущества перед воздушными сушилками: 1) резко снижается расход тепла, так как отработанный пар конденсируется и его тепло практически полностью утилизируется; 2) значительно увеличивается коэфф. теплоотдачи к М ввиду отсутствия газовой пленки на его поверхности, что позволяет уменьшить габариты сушилки; 3) уменьшается объем пропускаемой через М газовой среды, что существенно сокращает унос пыли; унесенная с паром пыль легко отфильтровывается от конденсата; 4) предотвращается воздействие кислорода воздуха на окисляющиеся М при повышенных т-рах; 5) устраняется опасность взрыва в случае удаления из М органич. паров или пыления горючего М. Приведены две схемы сушилки с перегретым паром: с радиационным нагревом и внешней рециркуляцией. А. Р.

80344. Экономия топлива в сушильных камерах. Джонсон (Fuel economy in stoving operations. Johnson F. D.), Prod. Finish., 1956, **9**, № 2, 54—60 (англ.)

Рассмотрены пути экономии топлива в камерах для сушки окрашенных изделий. Описана производственная аппаратура для контроля расхода воздуха. Ю. П.

80345. Механика шаровой мельницы. Неронов Н. П., Зап. Ленингр. горн. ин-та, 1956, **33**, № 3, 37—53

Дан критич. анализ существующих теорий расчета мощности шаровой мельницы. Рекомендуется пользоваться методом Левенсона-Кантаровича с поправками автора на

скольжение шаров, их трение во время падения и радиальное давление шаровых слоев один на другой. З. Х.

80346. Хранение и транспортировка сжиженных газов без давления. Праль (Drucklose Lagerung und Beförderung verflüssigter Gase. Prahl K.), Chem.-Ingr-Techn., 1956, **28**, № 1, 56—57 (нем.; рез. англ., франц.)

Рассмотрены преимущества хранения и транспортировки газов в ожиженном состоянии без давления в теплоизолированных резервуарах с двойными стенками. Отсутствие давления повышает безопасность их хранения и удешевляет аппаратуру, снижая ее металлоемкость. Дано описание конструкций резервуаров для хранения и перевозки сжиженных хлора и этилена. В. Г.

80347 К. Химическая аппаратура. 18 докладов на избранные темы, прочитанные на информационном совещании в 1951 г. во Франкфурте-на-Майне (Chemisches Apparatewesen. 18 Beiträge über ausgew. Themen, die anläßl. d. Informations-Tagung 1951 in Frankfurt a. M. behandelt wurden in neubearb., erw. Fassung. Weinheim, Verl. Chem., 1955, 200 S., ill., 23.50 DM) (нем.)

80348 К. Основные процессы и аппараты химической технологии [Учебник для хим.-технол. вузов и фак.]. Изд. 6-е. Касаткин А. Г. М., Госхимиздат, 1955, 755 стр., илл., 23 р. 90 к.

80349 Д. Исследование теплоотдачи в псевдоожиженном слое. Тренс (Heat transfer studies in gas-solid fluidized beds. Trense Ronald Victor. Doct. diss., Northwestern Univ., 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 10, 1814 (англ.)

Определены коэфф. теплоотдачи от нагревателя к слою стеклянных шариков диам. 0,15—1,10 *мм*, поддерживаемых воздухом в псевдоожиженном состоянии. Шарики загружались в медную трубу диаметром $D_t = 100$ *мм* слоем 76—457 *мм*. Нагреватель ($D_h = 32$ *мм*) длиной 500 *мм* погружался в псевдоожиженный слой аксиально. Весовая скорость воздуха 474—19200 *кг/час м²*. Коэфф. теплоотдачи (h) варьировали от 34 до 107 *ккал/м² час град*. Приведено ур-ние, описывающее опытные данные со средним отклонением $\pm 12\%$: $N_{St} = 0{,}0178\, N_{Re}^{-0{,}41} \times \times (L_0 / (D_t - D_h))^{0{,}5}$, где N_{St} — число Стэнтона ($N_{St} = h / C_p \cdot G_{макс}$), $N_{Re} = D_e G_{макс} / \mu$ — число Рейнольдса, L_0 — длина нагревателя, покрытая покоящимся слоем частиц (не превышает 395 *мм*), $D_t - D_h$ — гидравлич. диаметр, C_p — теплоемкость газа при постоянном давлении, $G_{макс}$ — весовая скорость газа, отнесенная к среднему свободному сечению слоя, D_e — эквивалентный диаметр системы, μ — вязкость газа. С. З.

80350 Д. Характеристики условий захлебывания пульсационной колонны. Эдуардс (Flooding characteristics of a pulse column. Edwards Robert B. Abstr. doct. diss., Iowa State Coll., 1954), Iowa State Coll. J. Sci., 1956, **30**, № 3, 351—352 (англ.)

Изучены условия захлебывания пульсационной колонны (ПК) диам. 25 *мм* с 10 тарелками, расположенными на расстоянии 50 *мм* одна от другой и снабженными отверстиями диам. 0,8 *мм*, которые занимают 25% всего сечения ПК, выполненной из отдельных стеклянных секций, стянутых четырьмя анкерными болтами. Установлено, что захлебывание происходит как при недостаточно интенсивной, так и при слишком интенсивной пульсации. На основании теоретич. соображений выведено ур-ние, определяющее условия захлебывания ПК: $V_r = V_p \cos h[G/(\pi V_p)] - (G/2) - L$, где V_r — скорость обратного перемешивания в направлении оси ПК, V_p — объемная скорость пульсации (произведение объема жидкости, перемещаемого при одном ходе пульсатора, и частоты пульсации), G — объемная скорость органич. жидкости (гексана) и L — объемная скорость воды. При $V_r > 0$ наблюдается обратное перемешивание, при $V_r = 0$ наступает начальная стадия захлебывания и при $V_r < 0$ захлебывание определяется недостаточно интенсивной пульсацией. Опытные данные по захлебыванию в последнем случае хорошо согласуются с приведенным ур-нием. Возникновение начальной стадии захлебывания, в соответствии с ур-нием, определяется исключительно переменными, характеризующими рабочие условия процесса, однако ур-ние неприменимо в случае захлебывания при слишком интенсивной пульсации. Ур-ние позволяет также вычислить скорость обратного перемешивания V_r в различных рабочих условиях. Замечено, что эффективность ПК в сильной степени зависит от смачиваемости тарелок; улучшение смачиваемости, достигнутое обработкой тарелок HNO_3, привело к повышению производительности ПК вдвое. Предложена и осуществлена простая методика определения удерживающей способности ПК: осуществлялись одновременная и полная отсечка питания ПК обеими фазами и прекращение пульсаций, при этом фиксировались условия, существующие в ПК при стационарном режиме. Предложен также относительно простой метод определения условий захлебывания, обусловленного слишком интенсивными пульсациями. Для последующих обобщений необходимо тщательно исследовать влияние смачиваемости тарелок на характеристики ПК. Ю. П.

80351 П. Способ очистки газов от пыли, обладающей высокими изоляционными свойствами. Граве, Шницлер (Verfahren zum elektrischen Abscheiden von hochisolierend wirkenden Stäuben aus Gasen. Grave Georg, Schnitzler Hermann) [Metall. Ges. A.-G.]. Пат. ФРГ 940110, 8.03.56

Патентуется способ очистки газов от пыли, имеющей диэлектрич. постоянную < 5, с помощью переменного тока высокого напряжения, с частотой колебания < 50 Hz. Между силой тока в электрофильтре и частотой колебания соблюдается постоянное соотношение. Сдвиг фаз между током и напряжением составляет $\sim 45°$ (несколько $> 45°$ и $< 90°$). Факторами, улучшающими процесс очистки, являются высокая т-ра газа и добавление к очищаемому газу незначительного кол-ва масляных паров, или другого газа, обладающего высокой электропроводностью. Способ рекомендуется для очистки аэрозолей. Н. Б.

80352 П. Аппарат для отвода взвешенного вещества из газового потока. (Apparatus for removing suspended materials from gas streams) [Research Corp.]. Англ. пат. 724790, 23.02.55

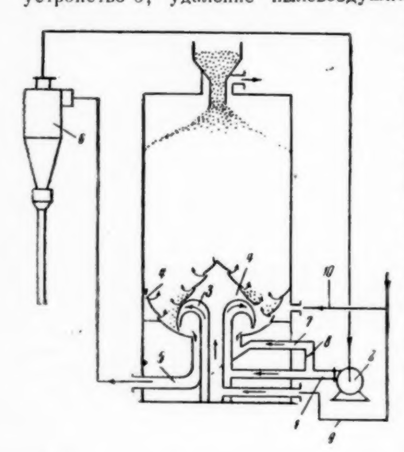
Комбинированный пылеуловитель состоит из мультициклонов (М) и электрофильтра (Э), размещенных в одном общем корпусе, разделенном на верхнюю и нижнюю части камерой входящего газа. В нижней части корпуса (первой по ходу газа) установлены М, концы выхлопных трубок которого снабжены лопатками для лучшего распределения газа по сечению Э. Осажденная в Э пыль собирается в отдельные бункеры и выводится в общий для всего аппарата бункер с помощью пылепроводов. Перед входом в М газоход оборудован распыляющими воду форсунками, предназначенными для предварительного увлажнения газа. Патент охватывает также модификации аппарата с совершенно раздельными бункерами для материала, уловленного в М и Э. Ю. С.

80353 П. Приспособление для удаления твердых частиц из реакторов с помощью циркулирующего потока газа, а также для распределения газов в реакторах. Шток (Vorrichtung zur Walzgasaustragung von Feststoffen und Gasverteilung in Reaktoren. Stock Max). Пат. ФРГ 933146, 22.09.55

Циркуляционные газы (ЦГ), с помощью которых

ХИМ

осуществляется удаление твердых частиц, подаются по трубе *1* воздуходувкой *2* под конич. или седлообразные колосниковые решетки *4* в спец. распределительное устройство *3*; удаление пылевоздушной смеси происходит по вытяжному каналу *5* через циклон *6*, откуда ЦГ вновь возвращаются в цикл. Часть ЦГ по линии *7* поступает непосредственно в вытяжной канал. Регулирование кол-ва удаляемых твердых частиц осуществляется с помощью заслонки *8*, установленной на *7* (максим. унос твердых частиц происходит при полностью закрытой *8*). Благодаря регулированию скорость ЦГ в вытяжном канале остается практически постоянной, что благоприятно сказывается на работе *6*. Подача реакционных газов происходит отдельно от подачи ЦГ по линиям *9* и *10*. Основное преимущество приспособления состоит в том, что в нем отсутствуют движущиеся части, что представляет большое удобство при наличии высоких т-р в реакторе. Описанное приспособление может быть использовано во всех случаях, когда происходит р-ция между газообразными и твердыми в-вами, напр. в каталитич. процессах, где отработанный катализатор. должен непрерывно удаляться. В. Р.



80354 П. Сепарация в гидроциклоне смеси частиц, различающихся удельным весом и размерами (Separation of mixtures of particles differing in specific gravity and in size and hydrocyclone apparatus) [Stamicarbon N. V. formerly Maatschappij voor Kolenbewerking Stamicarbon N. V.]. Англ. пат. 726683, 23.03.55

Патентуется конструкция гидроциклона (Г) и метод разделения взвешенной в воде смеси тонких частиц угля и пустой породы. Г отличается от обычных наличием двух концентрически расположенных вертикальных труб, что позволяет получать, кроме легкой и тяжелой фракций частиц, еще и третью—промежуточную. Г снабжен манометрами на патрубках подачи суспензии в Г и выхода промежуточной фракции; этот выход оборудован также регулирующим клапаном. Процесс сепарации частиц ведется в трех последовательных Г таким образом, что промежуточная фракция из первого по ходу суспензии Г подается во второй, а наиболее легкие фракции из первых двух подаются в третий Г меньших размеров. Ю. С.

80355 П. Циклоны и методы их работы (Cyclone separators and methods of operating) [Aktiebolaget B. A. Hjorth & Co.]. Англ. пат. 727215, 30.03.55

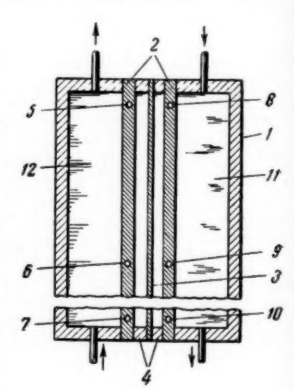
Запатентованы три модификации завихряющих устройств (розеток) для циклонов. Розетки представляют собой сужения типа трубки Вентури, снабженные внутри системой из 4 или 8 лопаток различной формы, равномерно распределенных по окружности. Ю. С.

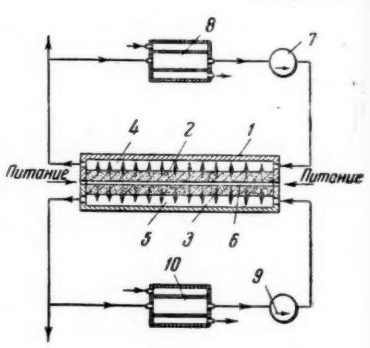
80356 П. Способ удаления углекислоты из газов. Граснер, Клинг, Райхле, Витман (Verfahren zur Entfernung von Kohlendioxyd aus solches enthaltenden Gasen. Grassner Friedrich Kling Georg, Raichle Ludwig, Wittmann Ernst) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 939866, 8.03.56

Предлагается способ очистки газов от CO_2 путем их промывки полярными р-рителями (преимущественно метанолом) при низкой т-ре и повышенном давлении. Способ отличается тем, что карбонил металла, образующийся при взаимодействии CO_2 с металлом аппарата (обычно карбонил железа), удаляют из р-рителя одним из следующих способов: путем обработки р-рителя активированным углем; окислением карбонила перманганатом калия с последующим удалением образующегося шлама; облучением р-рителя короткими световыми волнами, разлагающими карбонил. Содержание карбонила в обработанном р-рителе не превышает 0,05%, благодаря чему поглощательная способность регенерированного р-рителя по отношению к CO_2 не убывает с течением времени. Н. Б.

80357 П. Аппарат для непрерывного разделения смеси жидкостей термодиффузией. Джонс, Милбергер (連續液體熱擴散による物質分離裝置．アーサー，エル，ジョーンズ；アーネスト，シー，ミルベルガー）ザ，スタンダード，オイル，コントパニー [The Standard Oil Co.]. Япон. пат. 5763, 18.08.55

Аппарат состоит из корпуса *1* прямоугольной формы, внутри которого находятся две теплопроводные и непроницаемые для жидкости пластинки *2* и проницаемая для жидкости перегородка *3*. Между *2* и *3* помещены прокладки *4*. В *2* имеются каналы *5*—*10*, соединенные отверстиями с пространствами между *2* и *3* (эти отверстия на рис. не показаны). В камеру *11* поступает пар при 100°, а в камеру *12* — вода при 20°. Действие аппарата было испытано при разделении жидкой смеси цетана и метилнафталина. При испытании поступление смеси и удаление продуктов разделения производились по нескольким вариантам. Напр., смесь поступала по каналу *6* (канал *9* закрыт), а продукты разделения удалялись по каналам *5*, *7*, *8* и *10*; смесь поступала по каналу *5* (каналы *6*, *9* и *10* закрыты), а продукты разделения удалялись по каналам *7* и *8* и т. д. Результаты испытаний даны в виде графиков. Приведен также сдвоенный аппарат описанного типа с двумя охлаждающими и одной нагревательной камерами. М. Г.





К реф. 80358

80358 П. Термодиффузионное разделение жидкостей и аппарат для его осуществления. Томас (Thermal diffusion apparatus and method. Thomas John W.) [The Standard Oil Co.]. Пат. США 2720980, 18.10.55

Аппарат состоит из корпуса *1*, внутри которого рас-

положены две пористые перегородки *2* и *3*, образующие камеры *4* и *5*; между *2* и *3* существует узкий канал *6*, в который вводится подлежащая разделению жидкость. Через камеру *4* непрерывно циркулирует горячая жидкость, которая растворяет жидкость, диффундирующую через перегородку *2*; циркуляция осуществляется с помощью насоса *7*, а нагревание жидкости производится в теплообменнике *8*; часть жидкости выводится в качестве продукта. Аналогичным образом через камеру *5* циркулирует холодная жидкость, которая подается насосом *9* и охлаждается в теплообменнике *10*. Ю. П.

80359 П. Дистилляционный аппарат с испарением в тонком слое. Фелль (Destillationsapparat mit Dünnschichtverdampfung. Feil Otto). Пат. ГДР 10680, 21.10.55



Пленочный дистилляционный аппарат, предназначенный для дистилляции термолабильных органич. в-в под вакуумом, состоит из трех цилиндрич. частей *1*, *2*, *3*. В средней части *2*, снабженной нагревательной рубашкой *4*, расположены греющие элементы грушевидной формы *5*, обращенные острыми концами вниз и сообщающиеся друг с другом. Нижний нагревательный элемент соединен с греющим змеевиком *6*, который одновременно является компенсатором напряжений. Верхняя часть *3* аппарата является дефлегматором, т-ра в котором регулируется охлаждающим змеевиком *7*. Исходный р-р подается через штуцер *8* и поступает в карман с переливным порогом *9*, установленный на нагревательном элементе *5*. Жидкость, стекая в виде пленки, поступает в карман, находящийся на следующем нагревательном элементе. Кубовая жидкость отбирается через штуцер *10*. В. К.

80360 П. Устройство для высоковакуумной дистилляции или выпаривания жидкостей. Шнейдер, Зигварт (Vorrichtung zur Destillation oder Verdampfung von Flussigkeiten im Hochvakuum. Schneider Rudolf, Sigwart Karl) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 922770, 24.01.55

Для облегчения условий поддержания высокого вакуума в испарителе аппарата со стекающей пленкой при высоковакуумной дистилляции или выпаривании в-в с обильным газовыделением рекомендуется предельно уменьшать кол-ва жидкости, находящейся в испарителе. Это достигается устройством в нижней части испарителя гидравлич. затвора высотой несколько *мм*, через который продукт стекает в сборник; выделяющийся в сборнике газ откачивается вспомогательным вакуумным насосом. Если перерабатывается термолабильная жидкость, то рекомендуется затвор устраивать с миним. кол-вом жидкости, размещать его как можно ближе к концу обогреваемой стенки, а сборник снабжать охлаждающей рубашкой. А. Р.

80361 П. Колонна для экстракции в системе жидкость—жидкость. Скуайрс (Contacting tower for liquid-liquid extraction. Squires Walter, Jr) [Standard Oil Development Co.]. Канад. пат. 512346, 26.04.55

Колонна состоит из вертикального цилиндрич. кожуха 1, в верхней части которого размещено устройство 2 для ввода тяжелой жидкости, а в нижней части — устройство *3* для ввода легкой жидкости. Внутри *1* находятся параллельные ряды перегородок, имеющих форму равнобокового угольника, вершина которого обращена вверх, перегородки расположены в шахматном порядке. Перегородки обеспечивают тщательное перемешивание жидкостей и большую контактную поверхность. Ю. П.

80362 П. Разделение на фракции по удельному весу мокрой смеси твердых частиц (Separation into fractions according to specific gravity of wet mixtures of solid particles). [Stamicarbon N. V.]. Англ. пат. 726757, 23.03.55

Описан процесс сепарации суспензии, содержащей магнетитовые частицы, при помощи нескольких параллельных гидроциклонов (Г). Подаваемая в Г суспензия получается в результате предварительного грохочения флотированного магнетита для освобождения от мелочи и отмывки последней на ситах от флотоагента. Из Г выходящая снизу более тяжелая фракция пропускается через магнитный сепаратор для извлечения частиц магнетита, а средняя фракция возвращается в сгуститель. Ю. С.

80363 П. Аппарат для сепарации смеси частиц на фракции в соответствии с удельным весом (Apparatus for separating mixtures of particles into fractions according to specific gravity) [Stamicarbon N. V., formerly Maatschappij voor Kolenbewerking Stamicarbon N. V.]. Англ. пат. 733583, 13.07.55

Аппарат состоит из промывного ящика с наклонным дном, в который непрерывно подается смесь частиц, взвешенная в несущей жидкости. Близко к наклонному дну и параллельно с ним размещен вращающийся двухходовой червячный шнек с цепным приводом от электродвигателя. Шнек вытаскивает наверх опустившиеся на дно более тяжелые частицы и выгружает их из промывного ящика под прямым углом к своей оси вращения в менее глубоком конце аппарата. Всплывшие на поверхность жидкости более легкие частицы сгоняются приводным гребком к противоположному глубокому концу ящика и выгружаются. Ю. С.

80364 П. Методы и аппаратура для сепарации твердых веществ разного удельного веса. Тромп (Methods and apparatus for separating solids having different specific gravities. Tromp K. F.). Англ. пат. 733282, 6.07.55

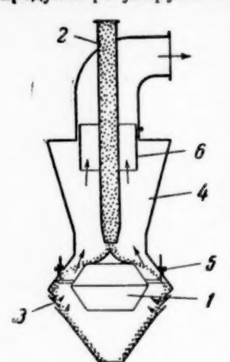
Метод сепарации состоит в том, что различающиеся по уд. весам твердые в-ва образуют с несущей жидкостью определенной плотности суспензию, в которой более легкое в-во всплывает на поверхность и выводится в одну сторону, а более тяжелое тонет и выгружается в другом направлении. Подробно описана конструкция аппарата, который использует данный принцип. Ю. С.

80365 П. Аппарат для обеспыливания и классификации зернистых веществ, в частности минеральных удобрений. Шауб (Vorrichtung zur Entstaubung und Klassierung vonkörnigen Stoffen, insbesondere von mineralischen Düngemitteln. Schaub Franz). [Ruhrchemie A.-G.]. Пат. ФРГ 933928, 6.10.55

В нижней расширенной части аппарата находится закрытая камера *1* с конич. крышкой и днищем, образующая со стенками аппарата кольцевое пространство, расширяющееся книзу. Материал поступает сверху по передвижной трубе *2*.Воздух или газ подается или засасывается через щели *3*. Верхняя часть аппарата *4* расширяется конически кверху для уменьшения скорости выходящего воздуха и

XUM

отделения унесенных крупных частиц. Размер частиц продукта регулируется кол-вом воздуха, а также изменением его скорости в кольцевом пространстве перемещением *1* с помощью винтов *5* и изменением скорости выходящего воздуха перемещением втулки *6*. Патентуется также конструкция, в которой нижняя часть аппарата и коробка после сужения вновь расширяются и сужаются несколько раз. Г. Р.

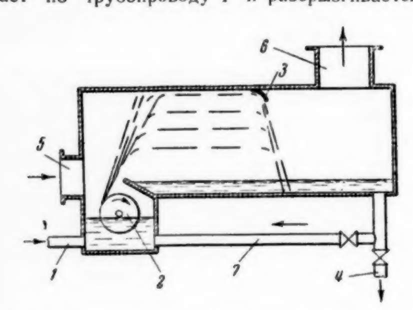


80366 П. Способ и приспособление для проведения химических реакций, термических обработок и т. д. Штейнман (Verfahren und Vorrichtung zur Durchführung chemischer Reaktionen, thermischer Behandlungen u. dgl. Steinmann Heinrich) [Dynamit-Actien Ges. vormals Alfred Nobel & Co.]. Пат. ФРГ 939865, 8.03.56

Патентуется способ и аппаратура для проведения непрерывных процессов при высоких т-рах и давлении. Исходные материалы вначале поступают в двух- или многошпиндельный обогреваемый шнековый пресс, винты которого вращаются в одном или разных направлениях. Здесь при интенсивном перемешивании происходит взаимодействие между компонентами. Реакционная смесь, постепенно продвигаясь, попадает в реакционное пространство, являющееся продолжением корпуса шнекпресса. В это пространство по трубопроводу подаются дополнительные материалы, необходимые для дальнейшего превращения смеси. Затем реагирующая смесь поступает во второй шнековый пресс, где заканчивается процесс и выгружается готовый продукт. Н. Б.

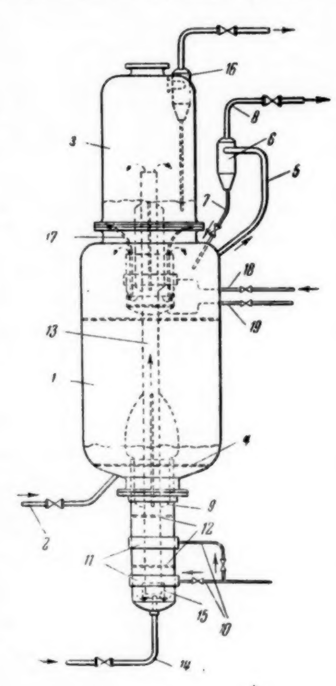
80367 П. Приспособление для обработки газов жидкостью. Юнгстрём (Anordning för behandling av gas med vätska. Ljungström A. B.) [AB Rosenblads Patenter]. Швед. пат. 149276, 22.03.55

Патентуется аппарат для обработки газов, напр. для промывки их жидкостью, охлаждения или пр. Жидкость поступает по трубопроводу *1* и разбрызгивается с помощью центробежного распылителя *2*. Затем жидкость перегородкой *3* направляется в виде пленки к дну аппарата и выводится через штуцер *4*. Газ подается через штуцер *5* и удаляется через штуцер *6*. По пути он два раза приходит в тесное соприкосновение с жидкостью. Предусмотрена частичная рециркуляция жидкости по трубе *7*. М. Г.



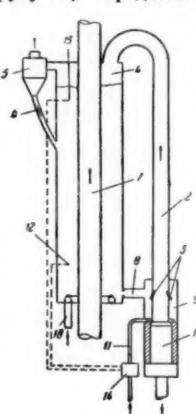
80368 П. Аппарат для превращения жидких реагентов в присутствии измельченных частиц, находящихся в псевдоожиженном состоянии. Леффер (Apparatus for the conversion of fluid reactant streams in the presence of subdivided particles maintained in dispersed suspension. Leffer Frederick W.). [Пат. США 2727810, 20.12.55

Описан аппарат для проведения процессов превращения жидких реагентов в присутствии измельченных частиц твердого материала, находящихся во взвешенном состоянии. В камере *1* происходит регенерация катализатора (К), загрязненного соединениями углерода, которые являются побочными продуктами р-ций превращения. Регенерирующий газ (РГ), содержащий свободный кислород, по трубопроводу *2* поступает в нижнюю часть *1* и поднимается вверх, двигаясь противотоком к частицам К, которые опускаются в *1* из сепаратора *3*. В нижней части *1* установлена решетка *4* для равномерного распределения потока РГ по сечению регенератора. Отработанные газы удаляются из верхней части *1* по трубе *5* в сепаратор центробежного типа *6*, в котором частицы К, унесенные газами, отделяются и по трубе *7* возвращаются в *1*. Горячие дымовые газы по трубе *8* направляются в теплообменники для утилизации тепла. Регенерированный К удаляется из нижней части *1* и поступает в зону десорбции *9*. Десорбирующий газ поступает по трубопроводам *10* и распределительные устройства *11*. Две решетки *12*, установленные в зоне десорбции, обеспечивают равномерное распределение потоков по сечению. После десорбции К поступает в нижнюю часть трубы *13*, туда же по трубопроводу *14* подается поток жидких реагентов. Скорость перемещения К регулируется с помощью передвижных перегородок *15*. Жидкие реагенты, двигаясь вверх по *13* вместе с частицами К, подвергаются превращению, при этом длина трубы *13* рассчитывается таким образом, чтобы обеспечить необходимое время контакта. Продукты р-ции удаляются через циклон *16*. Из *3* К через U-образный затвор, образованный с помощью перегородок *17*, поступает в верхнюю часть *1*. При перемещении через затвор К подвергается десорбции паром или инертными газами, которые подаются по трубам *18* и *19*. Если регенерация К осуществляется не газом, а жидкостью, то используется видоизмененная форма описанного аппарата, в которой при том же относительном расположении основных узлов генератор имеет значительно меньшее поперечное сечение. Описанные аппараты предназначены главным оброзом для произ-ва бензина путем каталитич. крекинга высших углеводородов, для каталитич. дегидрогенизации легких углеводородов, для проведения реформинг-процесса. Подробно описаны преимущества данной системы. Рекомендуемая скорость жидких реагентов в реакторе 8—20 *м/сек*. Оптимальный размер частиц К 45—200 μ. Б. С.



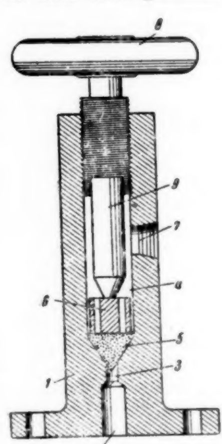
80369 П. Способ и устройство для регулирования циркуляции тонкоизмельченных твердых веществ в процессах, происходящих в псевдоожиженном слое. Схуинмакерс, Пютте (Verfahren und Vorrichtung zur Regelung der Zirkulation von fein verteilten Feststoffen im Wirbelschichtverfahren. Schoenmakers Pieter Jan, Putte Willem Lodewijk) [N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Пат. ФРГ 936744, 22. 12. 55

Устройство состоит из горелки *1*, в которой происходит сгорание газов, а продукты горения попадают в трубу *2*, представляющую собой непосредственное продолжение камеры сгорания.



В нижнюю часть *2* через отверстия или сопла *3* поступает тонкоизмельченное твердое в-во, которое подхватывается потоком горячих газов и переносится в более широкую трубу *4*. Газы удаляются через циклон *5*, задерживающий частицы твердого в-ва и направляющий их обратно в *4* по трубе *6*; поток горячих твердых частиц оседает вниз, нагревая при этом в-во, протекающее в трубе *7*. Из нижней части *4* измельченное твердое в-во по трубе *8* поступает в кольцевую камеру *9* и его цикл заканчивается. Для поддержания частиц твердого в-ва в псевдоожиженном состоянии, для изменения скорости циркуляции, а также для охлаждения нижней части трубы *2*, по трубкам *10* и *11* подается холодный газ. Для автоматич. регулирования скорости циркуляции, а следовательно и теплопередачи, в двух точках *12* и *13* установлены измерители т-ры, связанные с регулятором подачи газа *14*. Описанное устройство может быть использовано для регулирования скорости циркуляции тонкоизмельченной катализаторной массы в установках каталитич. крекинга. Н. Б.

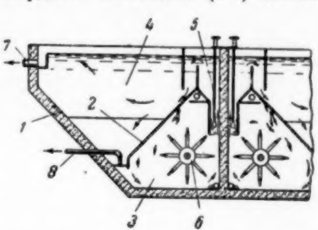
80370 П. Вентиль для гомогенизации жидкостей, содержащих полузатвердевшие вещества. Хансон (Ventil zum Homogenisieren von halbfeste Stoffe enthaltenden Flüssigkeiten. Hanson Rodney Leo) [The Creamery Package Mfg. Co.]. Пат. ФРГ 935482, 24.11.55



Предлагается вентиль, обеспечивающий устойчивое диспергирование полузатвердевшего в-ва, содержащегося в различных жидкостях. Жидкость подается гомогенизирующим насосом в канал *2* в корпусе *1* вентиля (канал имеет сужение *3*, а затем расширение *4*). Переход от *3* к *4* является седлом, на котором располагается комок тонкой пружинящей проволоки *5* (диаметр проволоки от 0,08 до 0,4 *мм*; проволоку рекомендуется делать волнистой). Затем жидкость проходит через *5*. Между густо расположенными проволочками она разветвляется на тонкие струйки, которые перемешиваются в свободном объеме комка. В результате последовательного обтекания беспорядочно расположенных проволок полузатвердевшие частицы дробятся и обеспечивается устойчивое диспергирование. Далее поток проходит через каналы в лежащем на комке цилиндре *6* в *4* и выходит через отверстие *7*. Шпинделем *9*, перемещаемым вверх и вниз при помощи маховичка *8*, возможно изменять сжатие комка и подбирать наилучший режим при работе с различными продуктами. С. З.

80371 П. Аппарат для обработки жидкости. Хьюз (Liquid treating apparatus. Hughes Walter J.) [Infilco Incorp.]. Пат. США 2718496, 20.09.55

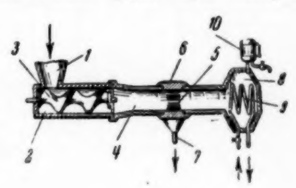
Аппарат для осуществления р-ции между жидкостью и гранулированными твердыми частицами (ТЧ) состоит из резервуара *1*, имеющего в плане форму прямоугольника, внутри которого устроена перегородка *2*, делящая резервуар на две реакционные камеры *3* и *4*. Эти камеры соединены между собой вертикальным каналом *5*.



По всей длине камеры *3* проходит ротор *6* с лопастями, который осуществляет интенсивное перемешивание жидкости и ТЧ, поступающих в камеру *3*, и не допускает оседание ТЧ на дно камеры. Из *3* по *5* смесь жидкости и ТЧ поступает в *4*, где происходит отстаивание жидкости: осветленная жидкость выводится через штуцер *7*, а осевшие ТЧ — по трубе *8*. Ю. П.

80372 П. Процесс концентрирования жидкостей и аппарат для его осуществления. Шмидт (Process of producing concentrated liquids out of their weak dilutions and apparatus for practicing it. Schmidt Joachim) [Phillips Petroleum Co.]. Канад. пат. 517209, 4.10.55

Устройство для концентрирования р-ров включает приспособление для охлаждения р-ра, при котором происходит вымерзание р-рителя в форме кристаллов льда, а остающаяся жидкость обогащается растворенным в-вом. Смесь жидкости и кристаллов льда через загрузочную воронку *1* поступает в камеру *2*, где расположен подающий винт *3*, проталкивающий поступившую массу в цилиндрич. горизонтальную камеру *4*, в которой создается винтом *3* повышенное давление.

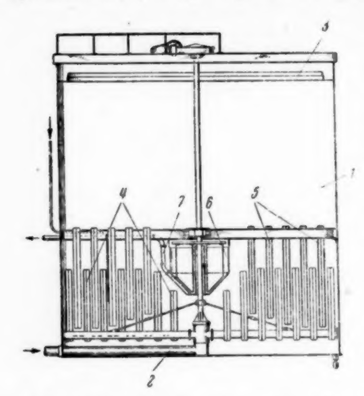


В средней части камеры *4* имеется ряд продольных сквозных щелей *5*, через которые конц. р-р выводится из *4* в кольцевой коллектор *6*, а оттуда отбирается через штуцер *7*. В камере *8* лед плавится; необходимое для этого тепло доставляется жидкостью, циркулирующей через змеевик *9*. Жидкость, образовавшаяся при плавлении льда, выводится через затвор *10*, снабженный указателем уровня. Представлены варианты конструкции. Ю. П.

80373 П. Установка для обработки жидкостей. Дарби, Уибер, Фишер (Anordning för behandling av vatskor. Darby G. M., Weber W. C., Fischer A. J.) [The Dorr Co]. Швед. пат. 148210, 21.12.54

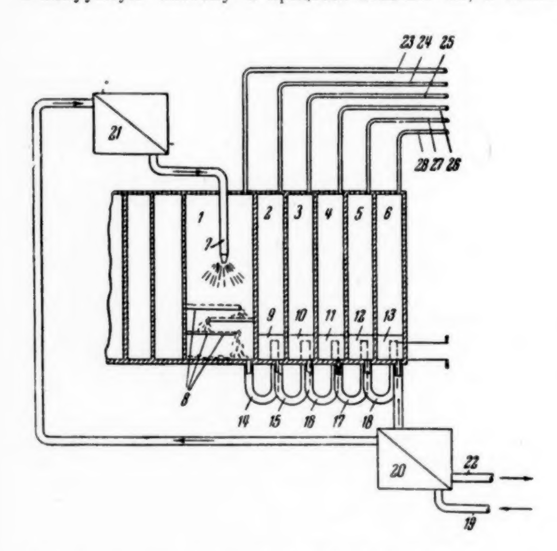
Установка для очистки жидкости, содержащей твердые взвешенные частицы, представляет собою сосуд *1*, снабженный у дна трубопроводом *2* для подачи обрабатываемой жидкости, а в верхней части — водосливом *3* для удаления очищ. жидкости. В сосуде имеется мешалка, состоящая из ряда вертикальных пластин

или стержней, одни из которых *4*, имея свободные верхние концы, могут вращаться вокруг вертикальной оси мешалки, проходя между неподвижными стержнями *5*. Отличительной чертой патентуемого аппарата является то, что приблизительно в середине сосуда устроена камера *6*, предназначенная для собирания шлама и твердых частиц, которые отводятся по трубе *7*. М. Г.



80374 П. Метод и аппарат для удаления газов из жидкостей. Холланд-Мертен (Verfahren und Vorrichtung zum Entgasen von Flüssigkeiten. Holland-Merten Erwin Lothar). Пат. ГДР 10304, 23.08.55

Предлагается способ дегазации жидкостей (Ж), в частности трансформаторного масла, при котором предотвращается сильное пенообразование и выброс пены в вакуумную систему в процессе откачки Ж, а также



резко сокращается время обработки масла, что позволяет существенно поднять т-ру, при которой производится дегазация, не опасаясь старения масла. Аппарат для дегазации состоит из ряда концентрически расположенных цилиндров, образующих центральную камеру *1* и ряд кольцевых камер *2—6*. В *1* смонтировано разбрызгивающее устройство *7* и ряд полок *8*. *2—6* имеют по одной радиальной перегородке *9—13* и соединены с *1* и между собой сифонными трубками *14—18* так, что для перетока Ж, напр. из *2* в *4*, она должна пройти по всему каналу *3*. Сырая Ж поступает по трубе *19*, проходит теплообменник *20*, дополнительно нагревается в подогревателе *21*, разбрызгивается с помощью *7* в *1* и стекает по *8*. При этом из Ж удаляется основная масса газа, и так как процесс происходит в тонких слоях Ж, то сильного пенообразования не происходит. В дальнейшем Ж проходит по всем кольцевым каналам, где полностью дегазируется, охлаждается в *20*, отдавая свое тепло поступающей сырой Ж, и удаляется по трубе *22* в откачиваемый резервуар или через барометрич. трубку. *1—6* соединены с вакуум-насосом трубками *23—28*, на которых установлены заслонки, позволяющие поддерживать по мере удаления от *1* к *6* все более высокий вакуум. А. Р.

80375 П. Промыватели для гранулированных материалов. Уэлс (Washers for washing granular materials. Wells A. A.). Англ. пат. 731099, 1.06.55

Промыватель предназначен для гравия, песка и сходных с ними гранулированных материалов и представляет собой вращающийся горизонтальный барабан, разделенный поперечной перегородкой на 2 отделения А и Б. Промываемый материал загружается в барабан со стороны отделения А и выходит через отделение Б, заканчивающееся системой концентрич. сит, сортирующих промываемый материал по размерам. Продвижение материала вдоль промывателя осуществляется укрепленными на стенках косыми подъемными лопатками. Промывная вода поступает и вытекает в каждом отделении и при этом так, что в отделении А вода и материал движутся противоточно, а в отделении Б — прямоточно. Ю. С.

См. также: Процессы: гидродинамич. 79006; тепловые 79891; массопередачи 77538, 77543, 77561, 77691, 77705, 77756, 77762, 77770, 78728, 79146, 79205, 79330, 79561, 79819, 80395

КОНТРОЛЬНО-ИЗМЕРИТЕЛЬНЫЕ ПРИБОРЫ. АВТОМАТИЧЕСКОЕ РЕГУЛИРОВАНИЕ

80376. Измерительные приборы на химическом заводе. Кобаяси (化學プラントと計装小ニーパ林英一), 化學工業, Кагаку когё, Chem. Ind. (Japan), 1956, **7**, № 4, 30—33 (япон.)

80377. Серийный выпуск контрольно-измерительных приборов ЛИОТ. Кудачков И. А., Теплоэнергетика, 1956, № 6, 62

Всесоюзный н.-и. ин-т охраны труда ВЦСПС в Ленинграде разработал ряд контрольно-измерительных приборов для целей охраны труда: универсальный газоанализатор для быстрого определения в воздухе огне-взрывоопасных и токсич. газов (сероводорода, хлора, бензина и др.); кондуктометрич. установку для определения в воздухе окиси и двуокиси углерода и паров бензина; переносный газоанализатор для определения взрывоопасных конц-ий паров бензина в воздухе. Приведены краткие технич. характеристики приборов. А. Л.

80378. Применение электроники в управлении производственными процессами. Саргров (Electronic control in industry. Sargrove John A.), Process Control, 1955, **2**, № 5, 155—162 (англ.)

После краткого изложения общих принципов применения электроники для автоматизации производства рассматриваются основные виды датчиков (фотоэлектрич., хим., тепловые, звуковые, электромагнитные) и исполнительных устройств (соленоиды, сервомеханизмы, пневматич. и гидравлич. системы, счетчики). Подробно описано несколько типичных примеров автоматизации: автоматич. отвешивание определенных кол-в сыпучих в-в, контроль положения бумажной ленты при перемотке с рулона, машина для завертывания шоколада и др. Описаны также устройства техники безопасности для падающего молота и для тестомесильных машин (на хлебозаводах) и ряда других применений. Приведены многочисленные фотографии (13 шт.) автоматизированных устройств и их отдельных узлов. В. И.

XUM

80379. Новые применения приборов для автоматического регулирования. Нобелс (New applications of devices for automatic control. Noebels Henry J.), Chem. Engng Progr., 1956, **52**, № 6, 228—232 (англ.)

Приведены несколько технологич. схем хим. процессов, контролируемых или автоматически регулируемых по показаниям проточного колориметра. Описана опытная установка для исследовательских работ с проточными колориметрами и pH-метрами. Новыми приборами для контроля состава хим. в-в являются ИК-анализаторы, пламенные спектрофотометры, масс-спектрометры, парофазовые хроматографы и непрерывные pH-метры. Приведена таблица типового применения автоматич. анализаторов, среди которых большинство составляют ИК-анализаторы. Имеется тенденция к переходу на цифровую регистрацию результатов измерения. Приводится фото 50-точечного прибора, имеющего чувствительность 1 *мв* при точности 0,1%. Скорость печати 1 точка в сек., но может быть повышена до 10 точек в сек. Обращается внимание на важность подготовки пробы для анализа. И. И.

80380. Некоторые свойства частотных характеристик систем автоматического управления. Блох З. Ш., Изв. АН СССР, Отд. техн. н., 1956, № 2, 43—58

80381. Британская выставка промышленных приборов 1955 г. в Лондоне. Феста Н. Я., Елшин Н. Н., Хим. пром-сть, 1956, № 3, 173—182

Приводится описание конструкции и принципа действия основных типов датчиков, контрольно-измерительных и регулирующих приборов, арматуры для автоматизации технологич. и теплоэнергетич. процессов, а также лабор. приборов для физ. и физ.-хим. исследований, испытательных установок и отдельных элементов систем автоматизации, экспонировавшихся на Британской выставке промышленных приборов 1955 г. Наиболее полно представлена разнообразная пневматич. аппаратура. Экспонировалась продукция 166 английских и основных американских приборостроительных фирм. М. Л.

80382. Конференция Общества технологии приборостроения по динамическим характеристикам процессов.— (Society of Instrument Technology Conference on Plant and Process Dynamic Characteristics.—), Instrum. Practice, 1956, **10**, № 6, 529—530 (англ.)

Сообщение о конференции, состоявшейся 4—6 апреля 1956 г. в Кембридже. И. И.

80383. Приборы для измерения давления и расхода. Часть I и II. Манометры для высоких и средних давлений. Романьоли (Apparecchi e strumenti per la manometria e la venturimetria. Romagnoli Giancarlo), Misure e regolaz., 1956, **4**, № 2, 47—54, № 1, 3—10 (итал.)

Описаны конструкции и рассмотрена теория различных приборов для измерения давления. З. Х.

80384. Введение в химическую технологию. I. Диафрагменные расходомеры. Фудзита 化學工學入門 I.オリフイス流量計 藤田重文）化學工業, Кагаку когё, Chem. Ind. (Japan), 1956, **7**, № 1, 82—87 (япон.)

80385. Транспортировка и измерение сжиженных газов. Ли (How to move and meter liquefied gases. Lee Chesman A.), Chem. Engng, 1956, **63**, № 5, 193—195 (англ.)

Практические указания по разгрузке цистерн с жидким NH_3. При измерении расхода жидкого NH_3 рекомендуется устанавливать перед измерительным прибором газоотделитель и переохлаждать жидкость для того, чтобы избежать парообразования в приборе. И. И.

80386. Определение постоянной тепловой инерции термометров и пирометров. Кондратьев Г. М. В сб.: Теплоэнерг. приборы и регуляторы, М.— Л., Машгиз, 1954, 16—43

Рассматривается вопрос об инерционности приборов для измерения т-ры, причем задача ограничивается термоприемниками, погружаемыми в среду, т-ра которой подлежит измерению. Радиационные пирометры и поверхностные термопары не рассматриваются. Предлагается универсальный метод эксперим. определения постоянной тепловой инерции ε, основанный на теории регулярного режима. На примерах дается методика обработки данных прямого опыта в целях определения ε. Производится анализ общепринятых методов определения постоянной тепловой инерции термометров и пирометров. М. Л.

80387. Применение платиновых металлов в термометрии. Лакруа (Emploi des métaux de la mine du platine en thermométrie. Lacroix R.), Rev. métallurgie, 1956, **53**, № 1, 48—56 (франц.)

Обзор термометрич. свойств Pt и ее сплавов (термометры сопротивления и термопары) и результатов определения устойчивости х. ч. Pt и платино-родия (от 6 до 30% Rh) при т-рах до 1400°. Л. Б.

80388. Динамические характеристики промышленных термометров, помещенных в пирометрических карманах. Лайнахан (The dynamic response of industrial thermometers in wells. Linahan T. C.), Trans. ASME, 1956, **78**, № 4, 759—762, discuss. 762—763 (англ.)

Составлено ур-ние второго порядка, описывающее динамику чувствительного элемента измерителя т-ры (термопатрона), помещенного в пирометрич. кармане. Ур-ние учитывает распределенное сопротивление и емкость кармана. Сравнение переходных кривых, полученных расчетным и опытным путями, подтверждает правильность принятых допущений. И. И.

80389. Регулирование температуры. Буратти (La regolazione diretta della temperatura. Buratti Alessandro), Misure e regolaz., 1955, **3**, № 6, 241—246 (итал.)

Рассматривается регулятор т-ры прямого действия. Преимущество его — простота конструкции, дешевизна, отсутствие внешних источников питания. Недостаток — наличие лишь одной пропорциональной характеристики. В работе определяется устойчивость системы регулирования путем составления передаточной функции системы из передаточных функций ее элементов. Дан пример расчета регулятора с термобаллоном А. Н.

80390. О некоторых погрешностях объективной фотометрии в автоматических устройствах. Файнерман И. Д., Измерит. техника, 1956, № 2, 48—51

Рассмотрены погрешности фотоэлектрич. измерения, связанные с плохой стабилизацией напряжения на лампах накаливания, влиянием расстояния от фотоэлемента до светящейся поверхности и избирательностью фотоэффекта. Подчеркивается важность точного знания спектральных характеристик облучаемых тел и элементов прибора. М. Л.

80391. Нагревание горючих жидкостей. Аппаратура для регулирования и обеспечения безопасности. Тешель (Le chauffage aux combustibles liquides. Appareils de régulation et de sécurité. Techel E. de), Techn. et inform. chauff. et plomb., 1956, № 41, 16—17 (франц.)

Краткое описание четырех схем терморегулирования и автоматич. блокировки установок для нагревания горючих жидкостей. Л. Б.

80392. Новый прибор для изучения загрязнений воздуха. Роджерс (New instruments for air pollution studies. Rogers Lewis H.), Perkin-Elmer Instrum. News Sci. and Ind., 1956, **7**, № 3, 1, 6—7 (англ.)

Для непрерывной регистрации степени загрязнения воздуха применен стандартный ИК-спектрофотометр фирмы Perkin-Elmer с кюветой многократного отражения длиной 10 *м*. В основном загрязнения состоят из углеводородов, получающихся в результате неполного сгорания топлива в моторах автотранспорта, и достигают 0,4 млн. долей. Воздух для анализа очищался от влаги и CO_2 и сжимался до 12 $кГ/см^2$ компрессором с графитовым уплотнением. Анализ производился под давл. 7—8 $кГ/см^2$ и

XUM

при длине волны спектра 3,45 μ. Расход воздуха через кювету 2,5 *л/мин.* И. И.

80393. Масс-спектрометрия в исследованиях загрязнений воздуха.—(Mass spectrometry in air pollution research.—), Electronics and Communs, 1956, **4**, № 4, 20—21, 52 (англ.)

Описан принцип действия масс-спектрометра (МС) и приведены примеры его применения для анализа загрязнений воздуха. С помощью МС 21-610 и 21-620 производились исследования состава выхлопных газов автомобильных моторов с точки зрения образования тумана. Применение МС для контроля состава серусодержащих газов нефтеперерабатывающих з-дов позволило значительно уменьшить загрязнение атмосферы SO_2, а на установках с извлечением элементарной S — снизить потери последней. На з-де производительностью 40 *т* S в день установка МС снизила потери с 1,3 до 0,1 *т* в день. Затраты на МС окупаются менее чем за год. И. И.

80394. Теоретические расчеты и опытное определение частотной характеристики струйного регулятора. Кисихара, Саварагн, Савамура, Ино (ある油壓式制御裝置の定量的解析と周波數應答試驗・西原利夫，槇木義一，澤村泰造，井野英明），自動制御, Дзидо сэйгё, Automatic Control, 1955, № 3, 153—160 (япон.; рез. англ.)

Описываются результаты исследования работы изодромного струйного регулятора типа «Аскания» путем опытного определения его частотных характеристик и математич. анализа. Делается вывод о необходимости улучшения характеристик измерительного элемента регулятора. В. И.

80395. Новый тип парорегулятора ректификационных колонн. Чернявский А. И., Науч. зап. Львовск. политехн. ин-та, 1955, № 29, 141—143

Описан поплавковый регулятор давления (типа Саваля с некоторыми конструктивными отличиями) в перегонных колоннах. А. Р.

80396. Механические особенности регулирующих клапанов. Бирд (Mechanical features of control valves. Beard C. S.), Instruments and Automat., 1956, **29**, № 4, 698—703 (англ.)

Рассматриваются регулирующие клапаны (РК) с точки зрения их конструктивных особенностей. Рассмотрены виды соединений РК с трубопроводами, типы и материал корпусов, конструкции элементов РК-штоков, золотников, седел, направляющих, подшипников, прокладок, охлаждающих рубашек, обогревных устройств и др. А. Л.

80397. Монтаж терморегулирующего вентиля. Сенягин Ю., Холодильн. техника, 1956, № 2, 67—68

Рекомендуются способы монтажа терморегулирующего вентиля на аммиачных холодильных установках. М. Л.

80398. Фактор времени в управлении производственными процессами. Девон (The time factor in process control. Devon W. A.), Process Control, 1955, **2**, № 4, 119—123 (англ.)

Описываются различные применения реле времени для контроля и поддержания правильности ведения технологич. процессов. В качестве примеров приводятся вулканизация резиновых изделий, стерилизация мороженого, изготовление олифы, тушение кокса, смазка подшипников шагающего экскаватора, гальваностегия и др. Приведено 8 фотографий реле времени различного назначения. В. И.

80399. Применение электронного регулятора для ведения химического процесса. Растон (Application of an electronic control system to a chemical processing problem. Ruston H. J.), Chem. Engng Progr., 1956, **52**, № 6, 86 (англ.)

Для программного, циклич. регулирования хим. процесса установлен электронный регулятор давления. Так как при высокой скорости подъема давления возникают побочные р-ции, вызывающие чрезмерные повышения т-ры и потери продукта, то первоначально был установлен еще и регулятор т-ры, который понижал скорость роста давления при повышении скорости роста т-ры. Как показал опыт эксплуатации системы, регулятор давления настолько точно поддерживает режим, что надобность в регуляторе т-ры отпадает и можно ограничиться обычным термореле для целей защитной блокировки. Эта система позволила работать при максим. допустимой скорости роста давления, а следовательно, получить максим. производительность. И. И.

80400. Автоматическое регулирование нагревания непрерывно действующих печей с подвижным пламенем для обжига терракоты. Милс (Régulation automatique du chauffage des fours continus á feu mobile pour produits de terre cuite. Mills M.), Terre cuite, 1953, № **27**, 21—28 (франц.)

Установка для регулирования нагрева обжиговых терракотовых печей (до 1200°) с применением в качестве датчиков термопар, расположенных в трех последовательных зонах (предварительный нагрев, обжиг, расхолаживание). Показания каждой термопары регистрируются самопишущим прибором. Рассмотрены оптимальные условия контроля и регулирования нагрева печей. Л. Б.

80401. Из опыта автоматического регулирования производственных процессов. Бордун Н. Ф., Спирт. пром-сть, 1956, № 2, 37—41

Описана схема автоматич. регулирования технологич. процесса, отличающаяся применением отработанной производственной воды в качестве силового агента для привода исполнительного механизма вместо сжатого воздуха. А. Л.

80402. Регулирование температуры электропечей для термической обработки. Хоровиц (Temperaturregulierung von Elektröfen zur Wärmebehandlung. Horowitz J.), Sprechsaal Keramik-Glas-Email, 1955, **88**, № 1, 2—5 (нем.)

Описываются приборы для автоматич. регулирования т-ры электропечей для термич. обработки. Приводятся схемы, описание конструкций и принцип действия контактных, компенсационных и программных регуляторов. Критически рассматриваются регуляторы с точки зрения точности их работы и целесообразности применения в различных печах. В. К.

80403. Двухимпульсное автоматическое регулирование параметров сушильного агента. Розенберг М. С., Пусеп А. О., Деревообрабат. пром-сть, 1955, № 12, 7—9

Предлагается регулирование сушильной установки по психрометру, состоящему из двух ртутно-контактных термометров — сухого и мокрого. При этом контакт сухого термометра воздействует на подачу пара в калорифер, а контакт мокрого термометра изменяет соотношение свежего и рециркуляционного воздуха в смеси, подаваемой в сушильную камеру. Термометры регулируются так, чтобы установка сухого соответствовала требуемой т-ре, а установка мокрого была ниже на величину психрометрич. разности т-р, соответствующей требуемой влажности. Контакты включены в сеточные цепи электронных реле. Исполнительные механизмы — клапаны с электромагнитным приводом. Приведена схема устройства. В. Р.

80404. Элементы автоматизации нефтяной промышленности. Эйк, Кемпбелл (Elements of field processing. Oil-field instrumention — how controllers work. Ache Paul S., Campbell John M.), Oil and Gas J., 1956, **54**, № 57, 95 (англ.)

Изложение принципа действия пропорционального регулятора уровня буйкового типа и анализ влияния размера и характеристики регулирующего клапана на процесс регулирования. И. И.

80405. Приборы нефтедобычи. Определения терминов Эйк, Кемпбелл (Elements of field processing.

Oil-field instrumentation-definition of terms. A c h e P a u l S., C a m p b e l l J o h n M.), Oil and Gas J., 1956, **54**, № 54, 146 (англ.)

Определения терминов, применяемых в теории и практике автоматич. регулирования процессов нефтедобычи. А. Л.

80406. **Автоматическое регулирование котельной бумажной фабрики.**— (The automatic control of paper mill boiler plant.—), World's Paper Trade Rev., 1954, **141**, № 8, 609, 610, 612, 614, 616, 621 (англ.)

Дан общий обзор преимуществ автоматич. регулирования, в частности для котельной бумажной фабрики. Приведено краткое описание системы автоматич. регулирования горения применительно к различным котлам. Н. Е.

80407 К. **Объемные счетчики для нефтепродуктов. П о л ь с к и й С. М.** М., Гостоптехиздат, 1956, 62 стр., илл., 1 р. 55 к.

80408 П. **Абсолютный микроманометр. Х о н и г** (Absolute micromanometer. H o n i g R i c h a r d E.) [Socony Mobil Oil Co.]. Пат. США 715339, 16.08.55

Патентуется схема и конструкция прибора для измерения малых давлений — абс. микроманометра, состоящего из чувствительного элемента-сильфона, помещенного в рабочую камеру, и механо-электронного преобразователя, подающего импульсы на вторичный прибор в соответствии с перемещениями сильфона. А. Л.

80409 П. **Присоединительная арматура для объемных счетчиков. Ш е н к е** (Anschlußarmatur für Mengenzähler, insbesondere Gaszähler. S c h e n k e G u s t a v - A d o l f). Пат. ФРГ 937669, 19.01.56

Патентуется присоединительная арматура для объемных счетчиков (С) и в особенности для газовых С, позволяющая право- и левостороннее крепление С по отношению к газоотборному трубопроводу. Арматура предусматривает как непосредственное крепление С, так и при необходимости через регулятор давления. Арматура состоит из соответствующим образом спрофилированного патрубка, фитингов и запорного клапана, отсекающего входной канал С от выходного. М. Л.

80410 П. **Газоанализатор. Ш е р ь е** (Apparatus for analyzing gases. C h e r r i e r C l a u d e M.) [Soc. An. des Manufactures des Glaces et Produits Chimiques de Saint-Gobain, Chauny & Cirey]. Пат. США 2729097, 3.01.56

Термомагнитный газоанализатор для определения конц-ии O_2 в газовых смесях отличается тем, что для питания измерительного моста применяется ток звуковой частоты, а для питания нагревательной спирали — ток низкой частоты (50 *гц*). Этим повышается чувствительность и стабильность прибора. В одном из вариантов нагревательные и измерительные сопротивления объединены и питаются от обоих источников напряжения через соответствующие разделительные фильтры. В другом варианте имеется отдельная нагревательная обмотка и термисторы или термометры сопротивления для измерения т-ры. И. И.

См. также: Контроль состава 78594, 78726, 79879. Контроль общетехнич. параметров 78575, 78883

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ. САНИТАРНАЯ ТЕХНИКА

80411. **О методах безопасной работы на химических предприятиях. С м и т** (Safety methods in chemical plant. S m i t h B. J. H. F.), Chem. Trade J. and Chem. Engr, 1956, **138**, № 3580, 77—79 (англ.)

Изложены материалы конференции инженеров-химиков, состоявшейся в 1956 г. в Лондоне, по технике безопасности на хим. произ-вах (проведение работ под давлением с применением предохранительных устройств, работ с газо-воздушными смесями и определение взрывных конц-ий последних и пр.). И. Л.

80412. **Техника безопасности на химических заводах в Англии и США.**— (American and British safety practices.—), Industr. and Engng Chem., 1956, **48**, № 2, 233 (англ.)

Изложены результаты обследования мероприятий по борьбе с профессиональными вредностями и по безопасности работ на хим. з-дах Англии и США. М. Ф.

80413. **Снижение числа несчастных случаев на химическом заводе.**— (En deux ans, à l'usine Hutchinson de Puteaux l'opération «sécurité» a permis une diminution des accidents de 51,5%.—), Trav. et sécur., 1955, **7**, № 9, 349—353 (франц.)

Описана деятельность Комитета гигиены труда и техники безопасности на з-де Хетчинсона в Пюто (Франция). Приведены статистич. данные, показывающие постепенное уменьшение числа несчастных случаев и связанных с ними дней нетрудоспособности. В 1955 г. кол-во несчастных случаев снизилось до 51,5% от их числа за период 1951—1953 гг. С. Я.

80414. **Техника безопасности в производстве серной кислоты. П а с к у** (Tehnica securității la fabricarea acidului sulfuric. P a s c u M.), Rev. chim., 1956, **7**, № 4, 239—242 (рум.; рез. русс.,нем.)

Приведены важнейшие правила техники безопасности, соблюдаемые во всех стадиях произ-ва серной к-ты. З. Х.

80415. **Информационные листовки для описания профессиональных болезней.**— (Notices d'information pour la déclaration des maladies professionnelles.—), Sécur. et hyd. travail, 1955, **5**, № 4, 187—200; 1956, **6**, № 1, 5—23 (франц.)

Приведен текст 22 информационных листовок по профессиональным болезням, составленных в 1954 г. Комитетом по технике безопасности и промышленной гигиене. Описаны заболевания, вызванные действием As, Be, Cr, F, Pb, Mn, Hg, P и их производными, тетраэтилсвинцом, бензолом и его гомологами, нитро- и аминопроизводными ароматич. углеводородов, их окси- и галоидопроизводными, Si, CO, CS_2, хлорированными углеводородами, канцерогенными в-вами, радиоактивными в-вами (диагностика острых и хронич. отравлений, врачебный контроль и необходимые лечебные мероприятия). Приведен алфавитный список в-в, способных вызвать профессиональные заболевания (300 наименований). С. Я.

80416. **Новый практический метод определения углекислоты в атмосфере. Б е с с о н, П е л ь т ь е** (Un nouveau procédé pratique pour le dosage de l'anhydride carbonique dans les atmosphères confinées. B e s s o n A l b e r t, P e l l e t i e r J e a n), Bull. Acad. nat. méd., 1954, **138**, № 31—32, 521—523 (франц)

В основе метода лежит обесцвечивание углекислотой щел. реактива, представляющего насыщ. р-р CaO в смеси CH_3OH и C_2H_5OH, окрашенный тимолсульфофталеином. Заполненный реактивом прибор эталонирут по воздуху с определенной конц-ией CO_2. Чувствительность метода 0,1%, точность 5—10%, продолжительность анализа < 5 мин. Н. С.

80417. **Исследования вредности дыма, образующегося при сварке известково-щелочными электродами. К е л л е р м а н, Л е м а н, С т а р л и н г е р** (Untersuchungen über die Schädlichkeit des Schweißrauches kalkbasi-

XUM

scher Elektroden. Kellermann K., Lehmann G., Starlinger H.), Arch. Gewerbepathol. und Gewerbehyg., 1956, **14**, № 5, 558—578 (нем.)

80418. **Растворители. Стокингер** (Solvents. A review. Stokinger Herbert E.), Arch. Industr. Health, 1955, **12**, № 6, Sec. 1, 683—684 (англ.)

Описаны способы снижения токсичности и воспламеняемости р-рителей (Р): замена высоко токсичных Р менее токсичными (напр., C_6H_6 — толуолом и ксилолом, CCl_4 — трихлорэтиленом, перхлорэтиленом, трихлорэтаном и т. д.); применение растворяющих смесей, где воспламенимый Р смешивается с невоспламенимым Р (напр., 25% хлористого метилена, 5% перхлорэтилена и 70% Р Stoddard. Предельно допустимая конц-ия этой смеси 500 *мл/м³*). Приводятся краткие сведения о новой группе Р «ОХО» (продукты соединения ненасыщ. олефинов с O_2), которая будет иметь широкое применение в качестве Р красок и лаков и в др. произ-вах. Рассматриваются вопросы антагонизма и синергизма при комбинированном действии на организм различных Р. Г. Д.

80419. **Физиологические свойства нефтяных углеводородов. Фабр** (Les propriétés physiologiques des hydrocarbures constituant le pétrole. Fabre René), Rev. Pétrol., 1955, № 967, 27—29 (франц.)

Рассматриваются токсич. свойства различных классов содержащихся в нефти легких углеводородов, а также смазочных масел, парафинов и других нефтепродуктов и действие их на развитие профессиональных дерматитов, заболеваний раком, изменение состава крови, на центральную нервную систему и т. д. В. Щ.

80420. **Ответ на замечания по статье «К вопросу об ограничении содержания ароматических углеводородов в уайт-спирите». Ретнев В. М.**, Гигиена и санитария, 1956, № 3, 53

На критич. замечания по статье приведены возражения автора, вызванные неправильным сокращением текста статьи редакцией. См. РЖХим, 1956, 31549. И. Л.

80421. **Вопросы гигиены труда при производстве бумаги для художественной печати и обоев. Муглер** (Hygienische Probleme bei der Fabrikation von Kunstdruckpapier und Tapeten. Muggler Hermann), Textil-Rundschau, 1956, **11**, № 4, 207—209 (нем.)

Отмечается вредное действие паров аммиака и формальдегида, выделяющихся при сушке бумаги, а также повышенной влажности воздуха. Максим. допустимая конц-ия паров NH_3 не должна превышать 100 *мл/м³*, а формальдегида 10 *мл/м³* воздуха. Давление водяных паров при сушке > 35,7 *мм* рт. ст. вызывает усиленную нагрузку на вегетативную нервную систему. Сушку рекомендуется проводить кондиционированным воздухом в закрытой аппаратуре. При произ-ве обоев способом глубокой печати и нанесении «лаков второго покрытия» необходимо обеспечивать полный отсос паров органич. р-рителей. При крупном масштабе выгодна регенерация р-рителей. Устройства для регенерации окупаются менее чем за 1 год. В. С.

80422. **Дерматиты при контакте с тканями. Шварц** (Dermatitis from fabrics. Schwartz Louis), Med. Ann. District Columbia, 1953, **22**, № 4, 179—184 (англ.)

Последняя вспышка заболеваний дерматитами (Д) среди населения в связи с ношением тканей (Т) была в 1941 г. За 1953 г. зарегистрировано 486 случаев Д, связанных с ношением одежды (белье, подкладка пальто и др. главным образом из Т из синтетич. волокон). Установлено, что Т из волокон животного происхождения также могут вызвать Д (аллергич.), Т из растительных волокон вызывают их очень редко. Основной причиной Д являются красители, протравы, в-ва, применяющиеся для предохранения Т от действия воды (напр., нерастворимые мыла Al и Pb), огня (хлорированные нафталины), насекомых, плесени (силикофлюориды, гексахлорбензол, метилбромид, ДДТ, пиретрум, ротенон, Cu-нафтенат, меркаптобензотиазол, салициланилид и др.), затем в-ва, применяющиеся для очистки, отбеливания и дезинфекций Т, для предохранения их от сморщивания и др. Рекомендуется перед выпуском Т в продажу обязательно испытывать их действие на кожу в течение 24 час. Г. Д.

80423. **Уменьшение опасности при окраске распылением. Швейсхеймер** (Reducing fume hazards in finishing. Schweisheimer W.), Canad. Paint and Varnish Mag., 1956, **30**, № 2, 20, 39 (англ.)

При отделочных работах (окраске и лакировке), производимых методом распыления красок в закрытых помещениях, возникает опасность отравлений и взрыва. Бóльшая часть р-рителей красок (бензол, бензин и др.) обладает значительной токсичностью, и конц-ия их паров в воздухе намного превышает допустимые нормы. Ведущий окраску оператор должен работать только под колпаком, снабжаемым свежим воздухом. Для уменьшения опасности воспламенения паров рекомендуются применение непроницаемой для паров осветительной арматуры и подача воздуха в кол-ве ⩾ 900 *м³/час* на 1 *м²* площади поперечного сечения окрашиваемого помещения. Ю. С.

80424. **Катаракты, возникающие при действии излучений в промышленности. Китинг, Пирсон, Саймонс, Уайт** (Radiation cataract in industry. Keatinge G. F., Pearson J., Simons J. J. P., White E. E.), Arch. Industr. Health, 1955, **11**, № 4, 305—314 (англ.)

Исследования влияния ИК-излучения (И) на развитие катаракты у рабочих сталепрокатного з-да показали, что интенсивность И у рабочего места на уровне глаз колеблется в пределах 0,02—0,1 *кал/см²/сек*; из 44 обследованных рабочих только у трех (все старше 65 лет) была обнаружена классич. катаракта, вызванная И. Изменения в хрусталике нередко наблюдались также у рабочих контрольной группы, не подверженных действию И. У некоторых лиц была обнаружена высокая чувствительность к И, которая могла бы привести даже в домашних условиях (при слабой интенсивности И) к изменению их хрусталиков. Библ. 25 назв. Б. Т.

80425. **Германский стандарт DIN 6843. Проект. Защита от излучения при работе с открытыми радиоактивными препаратами в медицинской практике.** — (Strahlenschutz beim Arbeiten mit offenen radioaktiven Präparaten in medizinischen Betrieben. Regeln. Normen-Entwurf DIN 6843.—), Fortschr. Geb. Röntgenstrahlen, 1955, **82**, № 1, 135—143 (нем.)

Предложены правила хранения, транспортировки и работы с радиоактивными изотопами, дозиметрич. контроля, удаления радиоактивных и других отходов. Предельно допустимая доза облучения тела человека 0,3 *рентген* в неделю, для кистей рук и предплечья 1,5 *рентген* в неделю. Мощность дозы на рабочем месте, измеренная в воздухе, не должна превышать 2 *μ рентген/сек*, а для жилых помещений 0,5 *μ рентген/сек*. Приводятся графики зависимости допустимого недельного времени пребывания на рабочем месте от мощности дозы и толщины экранов для полного поглощения β-излучения от энергии излучения, а также вспомогательные таблицы для расчета экранирования γ-излучения. Для Na^{24}, P^{32}, Co^{60}, $Sr^{90} + Y^{90}$, J^{131} и Ra^{226} указаны наивысшие безвредные кол-ва в теле человека. Максимально допустимая конц-ия C^{14} в виде CO_2 в воздухе 1 *μ кюри/м³*. В. Ф.

80426. **Новое в определении внутренней дозы радиоизотопов. Морган, Форд** (Developments in internal dose determinations. Morgan K. Z., Ford M. R.), Nucleonics, 1954, **12**, № 6, 32—39 (англ.)

Описаны методы вычисления максимально допустимых конц-ий (МДК) радиоизотопов в воздухе и воде. Приводятся МДК в организме (при систематич. и единовременном попадании радиоизотопов в организм), а также метод расчета кол-ва радиоизотопов в выделениях организма. В качестве дополнения к данным по МДК, содержа-

щимся в американском справочнике по внутренним дозам, приведена таблица МДК различных радиоизотопов в воде и воздухе при единовременном (в течение одного дня) попадании в организм (через органы дыхания и пр.) соответствующих доз облучения, равных 0,043 б. э. р. в день, 0,3 б. э. р. в неделю и 15,7 б. э. р. в год. 1-я величина рекомендуется авторами в качестве МДК для непрофессионального облучения, 2-я для нормальных производственных условий и 3-я — при аварийных случаях. В той же таблице приведены допустимые кол-ва радиоизотопов в фекалиях (соответствующие МДК в организме) в первые дни после единовременного попадания их в организм и общее кол-во в выделениях за день при систематич. их попадании. В. Л.

80427. Методы обработки радиоактивных материалов в количествах многих тысяч *кюри*. Рапп А. Ф. В сб.: Дозиметрия ионизирующих излучений. М., Гостехтеоретиздат, 1956, 543—562

Описаны методы работы с высокоактивными материалами. Работа с твердыми материалами производится на расстоянии или под водой с помощью дистанционных инструментов, а также в защитных камерах, снабженных манипуляторами. Для транспортировки активных жидкостей используются паровые и воздушные эжекторы и спец. типы насосов. Под водой обрабатываются топливные элементы, блоки Co^{60}, демонтируется загрязненное оборудование и т. п. Вода непрерывно очищается от активных и неактивных загрязнений посредством фильтрования и ионного обмена. Наиболее гибким устройством является защитная камера с манипулятором. В Окриджской лаборатории были приготовлены из жидкого р-ра Cs^{137} источники для лучевой терапии активностью 1540 *кюри* в виде CsCl, спрессованного под давл. 1406 *кг/см*², и запаянные в контейнер из нержавеющей стали. Приведены фотоснимки камеры, инструментов для манипулятора и момента загрузки источника в защитное устройство. Для транспортировки радиоизотопов применяют контейнеры, представляющие заполненные свинцом оболочки из нержавеющей стали. Описана камера для 10 000 *кюри* Co^{60}, которая имеет стены из баритобетона толщиной 0,9 *м* и окно из 4 пластин цериево-бариевого стекла толщиной по 10,2 *см* каждая. Приведены фотоснимки передней и задней стенок камеры. Хранение Co^{60} и аналогичных материалов производится в трубках длиной 2,5 *м* из нержавеющей стали, погруженных в землю. Описаны конструкции установок для получения J^{131} и других продуктов деления. Установка для получения продуктов деления (в том числе 200 000 *кюри* Cs^{137} в год) состоит из двух частей: в одной производится разделение продуктов, в другой — приготовление и упаковка источников активностью в тысячи *кюри*. Приготовление источников производится в камерах с манипуляторами и включает следующие операции: прессование порошков в таблетки, отливку расплавленного CsCl в формы, приготовление керамич. слоев, содержащих $Sr^{90}O$ и $Ce^{144}O_2$ или $Pm^{147}_2O_3$, электроосаждение на медных пластинках Ru^{106}, изготовление капсюлей для источников, запаивание их и упаковку. В. Л.

80428. Устройство горячих лабораторий и техническое оснащение их для работы с радиоактивными материалами. Дисмьюк С. Е., Фельдман М. Дж., Паркер Г. В., Ринг Франк. В сб.: Дозиметрия ионизирующих излучений. М., Гостехтеоретиздат, 1956, 502—542

Рассмотрены устройство и оснащение горячих лабораторий для работы с радиоактивными в-вами. Описаны конструкция горячих камер, их вентиляция, типы смотровых устройств, освещение, типы манипуляторов и т. п. Изложены принципы планировки лабораторий, методы работы в горячих камерах и спец. вытяжных шкафах в зависимости от характера операции и уровня радиоактивности; дана характеристика применяемого оборудования. Приведены схемы и фотографии горячих камер, вытяжных шкафов и опытной установки для выделения радиоактивных продуктов деления. В. Л.

80429. Сброс радиоактивных отходов в землю. Мортон, Страксресс (Pround disposal of radioactive wastes. Morton Roy J, Struxness Edward G.), Amer. J. Public Health, 1956, **46**, № 2, 156—163 (англ.)

Рассматривается проблема удаления радиоактивных отходов (РО), образующихся при произ-ве ядерного горючего. Приведена классификация РО и краткая характеристика их свойств и методов сброса (существующих и предполагаемых в будущем). Особое внимание уделено сбросу РО в землю. Приведены результаты изучения последствий сброса в землю (слой сланца) РО в виде сильнощел. солевых р-ров в кол-ве 7,6·10³ *л*, содержащих 30—35% твердых в-в (преимущественно Na^+, NH_4^+, NO_3^-). Общая активность РО составляла ~27 000 *кюри* (по β-активности) (Cs^{137}—Ba^{137} 60—70%, Ru^{106} 12—40% и Sr^{90}—Y^{90} до 11%). Обнаружено, что Ru^{106} и NO_3^- проникают сквозь слой сланца. Проникновения других элементов не было обнаружено в течение 4 лет. Указано направление дальнейших исследований, ведущихся в Окриджской лаборатории по изучению последствий сбросов РО. В. Л.

80430. Удаление продуктов деления. Данкуэртс (Fission product disposal from Windscale. Danckwerts P. V.), Nuclear Engng, 1956, **1**, № 1, 25—27 (англ.; рез. франц., нем., исп.)

На основе опытов по влиянию прилива и ветра на распределение 10 *т* р-ра флуоресцеина в море и последующих исследований по концентрированию активности в иле, водорослях и рыбе разработан наиболее удобный метод удаления отходов с низкой активностью из реакторов, расположенных вблизи морского берега. Рассчитано, что в случае 50-дневного штиля (весьма маловероятное допущение) при сбросе в море 100 *кюри* в день по трубам на расстояние 3,2 *км* от берега, максим. активность на поверхности должна составлять ~10 *μкюри/л*. Концентрирование активности в рыбах и водорослях (особенно Pu^{239} в рыбе) определяет допустимую границу скорости сброса отходов в море. 5-летний опыт в Уиндскейле показал, что можно абсолютно безопасно сбрасывать в море ежедневно сотни *кюри* β-излучателей и сотни *мкюри* α-излучателей. В. Ш.

80431. Индустриальные запахи.— (Industrial odours. —). Scope, 1955, Jan., 34—41, 68 (англ.)

Для борьбы с неприятными запахами (З) в пром-сти рекомендуют устранение источника выделения З, применение нормального кондиционирования воздуха и т. п. Рассмотрены некоторые способы дезодорации индустриальных З: хлорирование, окисление с помощью озона; соединение нескольких З попарно с исчезновением З; адсорбция З активированным углем и др. Предлагается в дальнейшем упростить существующие методы дезодорации и сделать их более многосторонними. Рекомендуют применение электро-энцефалографа для регистрации деятельности головного мозга в области вхождения обонятельных нервов и наблюдения специфичности р-ций головного мозга на различные З. Г. Д.

80432. Заметки по вопросу уничтожения запахов.— (Notes on odour control.—), Scope, 1955, Jan., Suppl. Foctory and office Serv., 21—24 (англ.)

Кратко описываются современные методы промышленной дезодорации: окисление резко пахнущих газов и жидкостей при помощи озона (рассматриваются способы получения озона); абсорбция запахов (З) при помощи активированного угля, который способен абсорбировать на своей поверхности пахнущие в-ва в кол-ве > 57% от собственного веса; «нейтр-ция» З другими З (взаимоуничтожение З). Подчеркивается тесная связь устройств для очистки воз-

XUM

духа от З с вентиляционным оборудованием. Наиболее широко применяется метод устранения неприятных З при кондиционировании воздуха. Г. Д.

80433. Приготовление пахучей смеси регулируемого состава для исследования запахов. Неверс (Preparation of controlled odorous atmospheres for olfactory research. Nevers Ashley D.), ASTM Bull., 1955, № 208, 45—47 (англ.)

Дан обзор методов обнаружения запахов и описан прибор для приготовления и испытания газовой смеси с регулируемой конц-ией пахучих в-в. Газ-носитель проходит через очиститель, заполненный силикагелем и активированным углем (для удаления влаги и запаха), и смешивается с парами пахучей жидкости, которая подается шприцем, приводимым в действие синхронным мотором. Газовая смесь далее разбавляется очищ. от влаги и запахов воздухом и поступает в нюхательную воронку. Скорость ввода пахучей жидкости 0,0067 *мл/мин*, газа-носителя от 1 до 6 *л/мин* в зависимости от т. к. пахучей жидкости. Прибор применялся также для определения запахов в атмосфере производственных помещений. Н. С.

80434. Профессиональные заболевания в промышленности по обработке кремнезема. Раве (I rischi professionali nell'industria della silice fossile. Ravet R.), Securitas, 1956, **41**, № 1, 3—18 (итал.)

Среди рабочих предприятий, применяющих ископаемый кремнезем в виде инфузорной земли, диатомита, кизельгура и т. д., отмечены заболевания силикозом, имевшие иногда смертельный исход. Однако эти заболевания не следует приписывать именно аморфной SiO_2, поскольку имеющиеся сведения противоречивы, и вопрос должен быть дополнительно изучен. Некоторые компоненты, содержащиеся в сырье или применяемые при его обработке, (напр., окись алюминия) могут ингибировать заболевания, другие же могут ускорять их течение (галоиды, их к-ты и некоторые соли). Кроме того, в процессе обработки аморфная SiO_2 переходит при нагревании в кристаллич. форму (при 450° в значительной мере, при 900° — целиком). В предприятиях, где продукт обжигается при 900°, наблюдаются более серьезные случаи заболевания, чем в тех, где он обжигается при 450° и почти не наблюдаются там, где SiO_2 только высушивается. Описаны меры безопасности, применяемые при обработке SiO_2 и особенно подробно рассмотрен вопрос о пневмотранспорте материалов, надежность работы которого значительно снижает кол-во заболеваний силикозом. Н. С.

80435. О безопасности труда при обслуживании печей для обжига руд. Пулавский (Piece prażalnicze a ochrona pracy. Puławski Zygmunt), Ochrona pracy, 1954, **8**, № 5, (83), 159—162 (польск.)

Показано вредное действие на организм печей для обжига железных, цинковых, свинцовых и медных руд. Наиболее вредными факторами являются выделение SO_2, содержание которого в отходящих газах достигает 1%, и лучистое тепло, величина которого для некоторых типов печей (напр., Гересгоффа) на расстоянии 0,5 *м* от печи составляет 1,1—1,9 *кал·см²/мин*. В качестве защитных мероприятий применяется аэрация помещений, искусств. вентиляция и различные виды тепловой изоляции стенок печей и газопроводов. С. Я.

80436. Органические, бериллиевые и ванадиевые пыли. Стокингер (Organic, beryllium and vanadium dusts. A review. Stokinger Herbert E.), Arch. Industr. Health, 1955, **12**, № 6, Sec. 1, 675—677 (англ.)

Обзор литературы о пылевых профессиональных заболеваниях, связанных с воздействием на организм пыли *n*-дихлорбензола, тефлона, хлопка, синтетич. смол, соединений Be, V и др. Указано, что для диагностики бериллиевой грануломы легкого целесообразно применять кожную пробу; признаком ванадиевого отравления является уменьшение содержания цистина в ногтях. Приводятся данные об успешном предупреждении отравления Be путем введения ауринтрикарбоксильной к-ты, кортикотропина или кортизона. Подчеркивается решающая роль полноценной диеты (особенно наличия в ней достаточных кол-в аскорбиновой к-ты) в профилактике отравлений V. Библ. 26 назв. Г. Д.

80437. Плотность дыма как показатель загрязнения воздуха. Норклифф (Smoke measurement is vital to the clean air campaign. Norcliffe D. C.), Municip. Engng, 1956, № 3461, 418 (англ.)

Описывается индикатор для быстрого обнаружения неполадок процесса сжигания топлива промышленными установками. В качестве индикатора рекомендуется фотоэлектрич. измеритель плотности дыма, устанавливаемый в дымовой трубе. Прибор состоит из источника света, устанавливаемого по одну сторону трубы; лучи последнего пропускаются через поток проходящего по трубе дыма. Со стороны трубы, противоположной источнику, помещается светочувствительный элемент, который фиксирует поглощение световых лучей дымовым потоком. Показания прибора регистрируются, а чрезмерная плотность дыма вызывает звуковой сигнал. Ю. С.

80438. Химическое определение кварца в минералах и пыли. Цурло, Гриффини (Determinazione chimica del quarzo nei minerali e nelle polveri. Zurlo N., Griffini A. M.), Med. lavoro, 1954, **45**, № 12, 675—691 (итал.; рез. англ., нем.)

Для хим. определения в минералах и пыли свободной SiO_2, вызывающей силикоз, предложено видоизменение метода Даркэна (Durkan T., J. of Ind. Hyg. Toxicol., 1946, **28**, 217). Предварительными опытами, произведенными по методу Даркэна была установлена зависимость растворимости силикатов от состава минералов и размера частиц: напр., в случае ортоклаза полное растворение силиката при действии к-т (HCl) наступает при размере частиц 8 μ, в случае пирофилита 3 μ, ставролита 1 μ. Рекомендовано измельчение до среднего размера 5—10 μ. Метод Даркэна упрощен и сокращена продолжительность определения. Приведена пропись анализа. Н. С.

80439. Об улавливании свинцовой пыли из воздушного потока мокрым способом. Ермилов П. И., Уч. зап. Ярославск. технол. ин-та, 1956, **1**, 111—128

При произ-ве металлич. Pb из руд, 6—8% перерабатываемого Pb переходит в пыль, уносимую газами. Во избежание больших потерь Pb и загрязнения атмосферы, основная масса пыли улавливается из газового потока циклонами, тканевыми фильтрами, скрубберами, сухими и мокрыми электрофильтрами. Однако пыль при произ-ве Pb трудно улавливается, и существующие (наиболее сложные) схемы дают степень улавливания (η) $\leqslant$ 97—98%. Причиной недостаточного улавливания является высокая дисперсность пыли (средний размер частиц 0,6—0,8 μ) и наличие вокруг частиц оболочки кислорода, адсорбированного в процессе конденсации и препятствующей смачиванию. При использовании поверхностноактивных в-в, напр. неионогенных смачивателей типа ДБ при конц-ии его 0,2% или типа ОП-10 при конц-ии 0,3% η, в пленочных центробежных скрубберах составляет 99,7—99,9%. Даны дисперсные характеристики Pb-пыли и методика ее определения. Приведены результаты измерения объема адсорбированного частицами газа и десорбции газа поверхностноактивными в-вами. Библ. 20 назв. Ю. С.

80440. Очистка дымовых газов и обеспыливание. Нагель (Probleme der Rauchgasenstaubung und der Staubbelästigung. Nagel R.), Brennstoff-Wärme-Kraft, 1954, **6**, № 9, 344—348 (нем.)

Степень очистки дымовых газов зависит от размера частиц, кол-ва газов, мощности парокотельной установки, типа топки, сорта угля, его измельчения и зольности. Установлено, что мелкие частицы эффективнее задерживаются в электрофильтрах (Э). В циклонах (Ц) слабой мощности степень очистки газов тем больше, чем выше нагрузка, а в Э, наоборот. Отмечается, что в случае пере-

менных нагрузок наиболее эффективной бывает очистка при последовательном включении Э и Ц. Б. С.

80441. Удаление аэрозолей. Часть II. Смит (The removal of aerosols. Part 2. Smith I. J.), Industr. Chemist, 1956, **32**, № 373, 73—79 (англ.)

Рассматриваются методы и аппаратура для улавливания аэрозолей (А), образующихся при эксплуатации атомных энергетич. установок, нуждающихся в удалении радиоактивных пылей и туманов. Рассматривается улавливание А волокнистыми фильтрами (Ф). Фильтрация идет вполне удовлетворительно при низких начальных конц-иях А и зависит от допустимого перепада давления, площади рабочего сечения Ф, природы фильтрующего и фильтруемого материалов. Степень улавливания А (η) растет с уменьшением диаметра волокон Ф и увеличением скорости газа. Эта закономерность действительна для частиц А $\geqslant 0,5\ \mu$, ниже этой величины инерционный эффект улавливания резко падает, замещаясь диффузионным, при котором главную роль играет время пребывания газа в Ф, а увеличение скорости газа уменьшает η. Частицы А $\leqslant 0,1\ \mu$ наиболее трудно улавливаемые. Для улавливания их необходимо воздействие сил электростатич. притяжения, что достигается зарядкой волокон Ф. Описаны также методы агрегации частицы А с последующим их улавливанием. Библ. 31 назв. Часть I см. РЖХим, 1956, 49519. Ю. С.

80442. Воздухоочистное оборудование. Гаррис, Мейсон (Operating economics of air-cleaning equipment utilizing the reverse jet principle. Harris William B., Mason Mont G.), Industr. and Engng Chem., 1955, **47**, № 12, 2423—2425 (англ.)

Жесткость требований к пылеулавливанию на з-де по переработке урана обусловливается токсичностью и ценностью пыли. При выборе воздухоочистителей были отвергнуты: 1) инерционные и скрубберные устройства, из-за присущей им низкой степени очистки воздуха $\eta_{оч}$; 2) электрофильтры, ввиду неэкономичности; 3) аппараты с глубоким фильтрующим слоем, как обладающие малой емкостью и затрудняющие извлечение ценного уловленного материала. В качестве аппарата, удовлетворяющего всем требованиям, выбран рукавный фильтр со струйной обратной продувкой и шерстяным фетром в качестве фильтрующей ткани. Всего установлено 18 фильтров, работающих при разности давлений между рукавами и корпусом 100—250 *мм* вод. ст. Производительность отдельных аппаратов от 1200 (на системе пневматич. транспорта) до 20 000 *м³/час* (на простых воздухоочистителях). Суммарный объем очищ. воздуха до 187 000 *м³/час*. Входная конц-ия пыли в воздухе для разных аппаратов 0,005—73 *г/м³* при средней 11,5 *г/м³*. В системе пневмотранспорта наблюдаются пики до 230 *г/м³*. Выходные конц-ии пыли колеблются от 0,00023 *г* на 1000 *м³* до 0,95 *г* на 1000 *м³* при средней 0,3 *г*/1000 *м³*. По данным 2-летней практики $\eta_{оч}$ составляет 99,946 — 99,9996% при среднем 99,986%. Нагрузка на ткань 4,5—6 *м³/мин* на 1 *м²*, при среднем сопротивлении проходу воздуха 75—100 *мм* вод.ст. Срок службы рукавов 6—8 месяцев. Предельная т-ра 80°. Рукава для щел. газов сшиваются найлоновыми нитками, для кислых орлоновыми. Приведены эксплуатационные рекомендации и детальный расчет затрат. Ю. С.

80443. Опыт эксплуатации бумажных фильтров в вентиляционных установках. Кучерук В. В., Матюхин Г. С., Водоснабжение и сан. техника, 1955, **8**, 6—10

Для очистки воздуха вместо масляных фильтров с заполнителями Московским институтом охраны труда ВЦСПС предложены бумажные фильтры из алигнина (освобожденная от лигнина целлюлоза) и шелковки (шелковистая пористая бумага). Алигнин и шелковка укрепляются в несколько слоев в спец. кассетах. В кассету можно закладывать до 10 слоев алигнина, причем общая толщина закладки должна быть ~ 2 *мм*. Фильтрующая поверхность закладки до 1,9 *м²*; воздушная нагрузка на 1 кассету 1000—1100 *м³/час* при нормальной воздушной нагрузке 500—600 *м³/час*. Установлено, что основным преимуществом бумажных фильтров является высокая степень очистки воздуха (95,7%) при незначительном сопротивлении (до 3,3 *кг/м²*). Пылеемкость фильтра из 6 слоев алигнина составляет до 160 *г*. Продолжительность срока службы фильтра до 1180 час. Бумажные фильтры применяются с высоким эффектом на кинофабриках, фармацевтич., текстильных ф-ках и пр. Н. С.

80444. Очистка воздуха и газов при использовании атомной энергии. Силвермэн Л. В сб.: Дозиметрия ионизирующих излучений. М., Гостехтеоретиздат, 1956, 435—458

Обзорный доклад о методах решения проблем очистки воздуха и газов, возникающих при добыче, обогащении, переработке и энергетич. использовании ядерного горючего (U и Th). Описаны процессы образования радиоактивных газов и аэрозолей и сформулированы требования к газо- и воздухоочистительному оборудованию, соответствующие специфичности проблем. Для оценки эффективности оборудования предложен термин «коэфф. очистки» (КО), отражающий прошедшую и не уловленную аппаратом часть аэрозоля; КО-10 означает степень улавливания 90%, КО-1000 99,9% и т. д. Для некоторых случаев очистки воздуха от радиоактивных аэрозолей необходим КО-10^6. Приведенные данные о работе различных газо- и воздухоочистительных устройств сведены в таблицу, содержащую дисперсные характеристики, эффективность, рабочие скорости, перепады давления, примерную стоимость очистки и области применения в атомной пром-сти (по двадцати типам аппаратов). Библ. 28 назв. Ю. С.

80445. Улавливание ядовитых паров и снижение потерь электролита. Ямпольский А. М., Технол. трансп. машиностроения, 1956, № 3, 49—50

При электролитич. процессах, применяемых при гальванич. покрытиях деталей Cu, Zn, Ni, Cr и другими металлами, с поверхности электролита происходит интенсивное выделение газов, паров и тумана, что связано с потерей электролита и загрязнением атмосферы. Для уменьшения (до 50%) уноса электролита из ванн предложены и опробованы два мероприятия: 1) покрытие поверхности электролита цилиндрич. пустотелыми поплавками из плексигласа, винипласта, стекла и других химически стойких материалов; 2) устройство над ванной легкого подвижного экрана, изготовленного из плексигласа или целлулоида и устанавливаемого посредством текстолитовых или винипластовых роликов на катодные штанги либо на спец. направляющие. Ю. С.

80446. Борьба с пожарами нефти путем покрытия ее поверхности пенящимся составом. Френч, Хинкли, Фрай (Surface application of foam to petrol fires. French R. J., Hinkley P. L., Fry J. F.), Chemistry and Industry, 1956, № 15, 260—265 (англ.)

Показано, что стойкость пены, применяемой для тушения пожаров, к действию огня зависит от содержания в ней воды. Эффективность же огнегасительного действия пены зависит от «критического напряжения сдвига», т. е. от ее способности растекаться по поверхности горящей жидкости. При скорости растекания, значительно превышающей крит. значение, стойкость пены к огню играет меньшую роль. При скорости растекания пены ниже крит. значения тушение пожаров становится неэффективным. М. Ф.

80447. Классификация пожаров и огнетушителей и приемы тушения. Ниби (Classificazione, metodi di spegnimento, rilevazione degli incendi nell' ambito dell' amministrazione P. T. Nibi G.), Poste e telecomun., 1956, **24**, № 3, 241—246 (итал.)

Описано несколько типов огнетушителей — жидко-

стные, пенные и сухие (с галоидопроизводными углеводородов, с твердой CO_2 и др.) с приведением их схем и приемов пользования. Описаны сигнальные приборы (акустич. и световые), предупреждающие о наличии огня на расстоянии 12—15 *м*. Рекомендовано для тушения пожаров, возникших при загорании целлюлозы, пользоваться жидкостными огнетушителями; спирта, бензина и т. п.— пенными, сухими и с галоидопроизводными углеводородов; при воспламенении электрич. проводов — огнетушителями с твердой CO_2 и с галоидопроизводными углеводородов. Н. С.

80448. **Стойкость пены, применяемой при тушении пожаров, к разрушительному действию бензина. Френч, Хинкли** (The resistance of fire-fighting foams to destruction by petrol. French R. J., Hinkley P. L.), J. Appl. Chem., 1954, **4**, № 9, 513—516 (англ.)

Показателем стойкости пены является время, в течение которого может быть собрано 25% жидкости, содержавшейся в слое пены, находящейся на поверхности бензина и образующейся при ее разрушении. Эти величины (при 15°) определены для некоторых пенящихся составов и составляют соответственно для гидролизованного кератина, гидролизованного протеина, мыла и смачивающего агента: 8, 14, 7,6 и 2 мин. М. Ф.

80449. **Опасность загорания защитной одежды. Бреггер** (Verbrennungsgefahren am Arbeitsplatz. Brägger W.), Schweiz. Mech.-Z., 1956, **27**, № 1, 8 (нем.)

Описан метод определения воспламеняемости (горючести) импрегнированных тканей, применяемых для изготовления защитной одежды. Испытуемая ткань обрабатывается р-ром хромата калия, высушивается, разрезается на полоски стандартного размера и подвергается воздействию газового пламени длиной 3 *см*. Неимпрегнированная ткань через короткий промежуток времени воспламеняется и сгорает без остатка. Импрегнированная ткань не воспламеняется и не горит, а лишь обугливается. Образцы неимпрегнированной ткани сгорали за 30—50 сек., а импрегнированной медленно тлели в течение 5—7 мин. Даже смоченная бензином импрегнированная ткань не повреждается при соприкосновении с пламенем и при попадании на нее искры и капель расплавленного металла, образующихся при автогенной сварке или резке металлов. М. Ф.

80450. **Техника безопасности при работе со щелочными металлами. Ситтиг** (Safe handling of alkali metals. Sittig Marshall), Industr. and Engng Chem., 1956, **48**, № 2, 227—229 (англ.)

Приведены правила обращения со щел. металлами (ЩМ), применяемыми в пром-сти (Na, сплавом Na с K и Li). Описаны условия безопасного хранения ЩМ на складах и противопожарные мероприятия при работе с ЩМ (применение инертных газов для предупреждения соприкосновения с воздухом), а также средства индивидуальной защиты. Рекомендуются меры безопасной очистки аппаратуры от ЩМ и отходов (промывка спиртом, обработка паром или смесью его с инертным газом) и средства огнетушения при возникновении пожара. М. Ф.

80451. **Взрывы газов, паров и пыли. Асцик** (Wybuchy gazów, par i pyłów. Aścik Kazimierz), Przem. włókienniczy, 1956, **10**, № 2, 88—90 (польск.)

Приведены таблицы с данными по пределам взрываемости газо- и паро-воздушных смесей. Классификация горючих жидкостей по т-рам их воспламенения и самовоспламенения, а также условия взрываемости некоторых пылей в воздухе. К профилактич. мероприятиям относится: герметизация газопроводов, устранение электрич. аппаратуры, уменьшение трения при работе движущихся механизмов, применение автоматич. клапанов, защитных мембран, огнегасителей и водн. противопожарных заслонов. С. Я.

80452. **Пути предупреждения взрывов от статического электричества при наливе цистерн и резервуаров нефтепродуктами. Лукьянов Ф. Н.**, Нефт. х-во, 1956, № 5, 59—63

Установлено, что цистерны, в которые наливаются легковоспламеняемые жидкости, должны быть не только заземлены, но и электрически соединены с металлич. частями шлангов. Скорость налива при влажности воздуха 70% можно повысить, так как влажный воздух способствует рассеянию возникающих электрич. разрядов, начиная с $^3/_4$ высоты наливаемой цистерны; скорость налива следует снижать, так как максим. электрич. потенциалы накапливаются в верхней половине цистерны, где и появляется опасность возникновения электрич. искры. Наиболее опасными нефтепродуктами с точки зрения накапливания электрич. зарядов является жидкость с электрич. проницаемостью до 2,5—3 и уд. проводимостью 10^{-10}—10^{-15} *ом* $см^{-1}$. М. Ф.

80453. **Взрыв смеси хромовой кислоты с уксусным ангидридом. Докинс** (Chromic acid — acetic anhydride «explosion». Dawkins A. E.), Chemistry and Industry, 1956, № 12, 196 (англ.)

Описан взрыв р-ра, применяемого для электролитич. полировки металлов, происшедший во время приготовления р-ра. К р-ру 100 *г* CrO_3 в 200 *мл* воды охлажд. до комнатной т-ры было добавлено 700 *мл* $(CH_3CO)_2O$ при непрерывном перемешивании. Через 15 мин. содержимое стакана оказалось выброшенным, и помещение было заполнено мелкими брызгами, вызвавшими ожоги лица исследователя. М. Ф.

80454. **Дополнение к статье Штетбахера «Теоретическое изучение взрывчатых веществ и их практическое применение». Ронике** (Ergänzung zum Aufsatz «Sprengstoffe und ihre Wirkung in Theorie und Praxis» von Dr. A. Stettbacher. Ronicke), Explosivstoffe, 1954, № 11/12, 153 (нем.)

Высказано предположение, что причиной необъясненного Штетбахером (РЖХим, 1956, 8912) взрыва в Людвигсгафене, происшедшего в 1948 г., является разрыв вагона-цистерны, переполненной жидким диметиловым эфиром, за которым последовал взрыв образовавшейся легковоспламеняемой смеси паров диметилового эфира с воздухом. М. Ф.

80455. **Вентилирование и кондиционирование воздуха в бумажной промышленности.**— (La ventilation et le conditionnement de l'air dans l'industrie du papier.—), Papeterie, 1955, **77**, № 3, 173, 175, 177, 179, 181 (франц.)

Рассмотрены вопросы использования тепла удаляемого влажного воздуха, распределения воздуха в верхних зонах рабочих помещений и контроля за работой вентиляционных устройств и установок для кондиционирования воздуха. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 49692. С. Я.

80456. **О технических условиях на проектирование и эксплуатацию санитарно-технических устройств на асбестообогатительных фабриках. Глушков Л. А.** В сб.: Вопр. гигиены труда, профессиональной патологии и токсикологии в пром-сти Свердл. обл., Свердловск, 1955, 80—88

Приведена оценка разработанных Свердловским ин-том охраны труда санитарно-технических правил по борьбе с запыленностью воздуха на асбестообогатительных ф-ках. Правила составлены с целью создания единых санитарных норм проектирования промышленных предприятий, которые учитывают специфичность асбестообогатительного произ-ва и содержат, кроме норм проектирования и правил приемки, также нормы и правила эксплуатации санитарно-технических устройств и самих помещений асбестовых ф-к. В числе рекомендаций содержатся: нормирование расположения фабрик относительно жилых поселков (ЖП) с учетом преобладающего направления ветра в теплое время года; установление степени разрыва между границей ЖП и фабрикой, выделяющей пыль, в зависимости от объема выброса запыленного воздуха в атмо-

ХИМ

сферу, который ограничивается 25 000 *м³/час* на высоте 3 *м* от крыши. При больших объемах выбросов запыленного воздуха должны устанавливаться высокие трубы. Разовое содержание асбестовой пыли вблизи ЖП должно быть 0,5 *мг/м³*, а среднесуточное $\leqslant$ 0,15 *мг/м³*. Норма пыли в воздухе производственных помещений устанавливается 2 *мг/м³*. Приведены рекомендуемые схемы организации респираторного хозяйства и службы обеспыливания. Ю. С.

80457. Психрометрический анализ как средство для ускоренного проектирования башен для охлаждения воздуха. Агнон, Сперлок (Psychrometric analysis for design of forced draft air cooling towers. Agnon S. E., Spurlock B. H., Jr), Heat., Piping and Air Condit., 1955, **27**, № 7, 137—144 (англ.)

Изложен графич. метод, основанный на психрометрич. анализе, используемый при проектировании башен для охлаждения воздуха (В). В основу метода положена зависимость между влагосодержанием В и его энтальпией. Рассмотрен процесс охлаждения В при его постоянной и переменной т-рах и способ определения энтальпии В. Даны примеры расчетов сооружений для охлаждения В. С. Я.

80458. Отведение тепла от ног настилами и бесшовными полами. Чермак (Die Fußwärmeableitung von Bodenbelägen und Estrichen. Cermak Harry), Silikattechnik, 1953, **4**, № 11, 506—510 (нем.)

Описание прибора для определения кол-ва отводимого полом тепла от ног. Приведена краткая характеристика различных материалов для изготовления полов. Е. Ш.

80459. Моющие средства на основе фосфатных соединений. Фрейтаг (Vielseitige Reinigungsmittel auf Phosphatbasis. Freitag Rudolf), Sprechsaal Keramik, Glas, Email, 1955, **88**, № 16, 354—355 (нем.)

Моющие средства (МС) для домашнего обихода и пром-сти на основе полифосфатов производятся в последние годы в огромных кол-вах: за период 1941—1953 гг. их выпуск в США возрос с 500 до 350 000 *т* в год. Эти МС содержат 25—60% триполифосфата, 20—40% органич. соединений в виде синтетич. продуктов из мыл и поверхностноактивных в-в. Синтетич. МС на основе триполифосфатов применяются для мойки кухонной посуды и бутылок на молочных з-дах, очистки поверхности металлов в машиностроении, удаления типографской краски из бумажной массы, стирки белья и т. д. С. И.

80460 П. Тушение пожара пенным составом. Перри (Fire extinguishing foam composition. Perri Joseph M.) [National Foam System, Inc.]. Пат. США 2697691, 21.12.54

Пенообразующий состав состоит из смеси растворимого белкового в-ва с уд. в. 1,17—1,18 и pH 7,0—7,5, гидротропного в-ва (натриевые соли ксилол-, толуол-и *п*-цимолсульфоновых к-т) и в-в, понижающих т-ру застывания (водорастворимые спирты, гликоли и их эфиры). Приводится пример состава, содержащего 25—35 об. % 40%-ного водн. р-ра гидротропного в-ва и 20—30 об.% в-ва, понижающего т-ру застывания, обеспечивающего высокую степень растворимости белковых в-в в холодной воде при любой т-ре выше т-ры застывания. Б. Т.

80461 П. Аппарат для тушения пожаров (Apparatus for extinguishing fires) [Aktiebolaget Pumpindustri]. Англ. пат. 721185, 29.12.54

Описан огнетушитель, заряжаемый пенообразующими или смачивающими в-вами, отделенными от воды (служащей для их выбрасывания) слоем не растворимого в воде и в пламягасящем агенте и несмешивающегося с ними соединения, уд. вес которого является промежуточным между уд. весами воды и пламягасящего агента. В качестве такого соединения применяется, напр. хлорированное минер. масло, которое, после добавления к нему ароматич. углеводородов и красящего в-ва, имеет уд. вес 1,05—1,10. М. Ф.

80462 П. Получение огнестойкого материала (Flame resistant materials) [National Lead Co.]. Австрал. пат. 167123, 15.03.56

Хлопчатобумажную ткань обрабатывают водн. р-ром $TiCl_3$ (1—100 *г/л*) или $TiCl_4$ (50—150 *г/л*). М. Ф.

См. также: Отравления и борьба с ними 78425, 78502, 78549, 78570, 78572—78574, 78594; 23946—23953Бх, 23956Бх, 23958—23960Бх, 23964Бх. Борьба с запыленностью 80296, 80297, 80365, 80392, 80393. Пожары и взрывы 80391

ТАБЛИЦА ПАТЕНТОВ, ВЫДАННЫХ В РАЗНЫХ СТРАНАХ НА ОДНО И ТО ЖЕ ИЗОБРЕТЕНИЕ

В таблице даны сведения о патентах, совпадающих по содержанию, но выданных в разных странах.

В таблице указаны по отдельным странам: номер данного патента, страна и номер совпадающего патента и ссылка на реферат, помещенный в РЖХим.

Первый столбец: порядковый номер по РЖХим; на этот номер дается ссылка в годовом патентном указателе.

Второй столбец: номер патента по данной стране.

Третий столбец: страна и номер совпадающего патента.

Четвертый столбец: номер (и год) реферата по РЖХим, в котором даны сведения о совпадающем патенте.

Пример:

АВСТРАЛИЯ

80463 | 153333 | Англ. | 693323 | 27632 55

Это значит, что австралийский патент 153333 по содержанию совпадает с английским патентом 693323; сведения о последнем даны в реферате 27632 за 1955 год.

Годовой патентный указатель за 1956 год дает по указанному австралийскому патенту ссылку по РЖХим на реферат 80463.

АВСТРАЛИЯ

Номер по РЖ Хим	Номер патента по данной стране	Страна и номер совпадающего патента		Номер и год реферата по РЖ Хим	
80463	153333	Англ.	693323	27632	55
80464	591	Франц.	1022862	29676	54
80465	669	Англ.	692942	41453	55
80466	892	Англ.	700463	8502	55
80467	990	Франц.	1027889	36380	55
80468	154014	Дат.	76601	47376	55
80469	027	Франц.	1028585	29999	55
80470	475	Англ.	686438	20947	54
80471	685	Англ.	697278	33386	54
80472	720	Франц.	1032106	14866	55
80473	758	Франц.	1029032	4570	55
80474	804	Англ.	700475	8505	55
80475	806	Англ.	694010	47539	54
80476	976	США	2649401	49036	54
80477	155136	Англ.	689278	38854	54
80478	190	США	2659757	38710	55
80479	284	США	2631951	7937	53
80480	290	Франц.	1034659	10421	55
80481	315	Франц.	1032678	30109	55
80482	349	Голл.	72275	46622	55
80483	413	США	2653455	17044	55
80484	506	Канад.	497475	27524	55
80485	526	Канад.	497475	27524	55
80486	581	Инд.	49700	50711	55
80487	155597	Англ.	698976	50221	55
80488	677	Канад.	497475	27524	55
80489	994	Англ.	693051	15284	55
80490	156030	Франц.	1030180	30076	55
80491	123	Англ.	689504	49018	54
80492	141	США	2624730	41367	55
80493	202	Франц.	1032678	30109	55
80494	236	Англ.	693086	22719	55
80495	288	Фин.	26904	13086	55
80496	395	Дат.	75717	21456	54
80497	397	Франц.	1043575	30512	55
80498	446	США	2678902	38760	55
80499	757	Англ.	692376	37063	54
80500	761	Швейц.	292073	33052	55
80501	763	Англ.	687328	29723	54
80502	803	США	2652356	45597	54
80503	856	ФРГ	882248	27881	55
80504	157067	Канад.	497344	8455	55
80505	282	Швед.	142990	47563	55
80506	339	Норв.	81367	9989	53
80507	767	США	2653154	38667	54
80508	815	Англ.	710846	27485	55
80509	920	Инд.	47606	31720	54
80510	974	Англ.	703826	53793	55

Номер по РЖ Хим	Номер патента по данной стране	Страна и номер совпадающего патента		Номер и год реферата по РЖ Хим	
80511	158010	ФРГ	879305	30314	55
80512	118	США	2664424	17504	55
80513	171	Австр.	174122	39237	55
80514	373	Англ.	698027	10565	55
80515	383	Англ.	688747	15012	55
80516	448	Швед.	146242	54050	55
80517	503	США	2671806	8456	55
80518	745	США	2662082	38686	55
80519	805	Франц.	1059507	50307	55
80520	806	Инд.	47771	43618	54
80521	893	Франц.	1045162	56454	55
80522	159080	США	2687447	46503	55
80523	151	США	2650930	44435	55
80524	265	Инд.	49129	50032	54
80525	486	Англ.	688159	22447	55
80526	621	Англ.	698120	8402	55
80527	734	США	2656246	32835	55
80528	789	Англ.	705308	41196	55
80529	833	Франц.	1039090	15003	55
80530	865	Франц.	1062459	50359	55
80531	886	Инд.	47892	3076	55
80532	907	Англ.	716212	55729	55
80533	160262	Англ.	708232	27630	55
80534	367	Швед.	145130	32145	55
80535	538	Швейц.	292326	15055	55
80536	160594	США	2666764	38562	55
80537	603	США	2655514	4163	55
80538	691	ФРГ	877956	19651	55
80539	860	Канад.	507273	56444	55
80540	891	Швед.	142138	47564	55
80541	907	Франц.	1037198	44263	55
80542	161015	США	2660565	16771	55
80543	086	Англ.	711375	56328	55
80544	087	Англ.	711375	56328	55
80545	437	Франц.	1036111	49062	54
80546	822	Инд.	48209	22214	55
80547	162010	Англ.	699897	32313	55
80548	210	Канад.	496952	30244	55
80549	306	Канад.	504112	26958	55
80550	428	США	2668122	22594	55
80551	451	Франц.	1064875	44294	55
80552	474	США	2669592	17559	55
80553	902	США	2651643	8449	55
80554	163104	Канад.	503959	47440	55
80555	193	Франц.	1058136	44188	55
80556	573	Франц.	1057368	53377	55
80557	948	Англ.	718390	52553	55
80558	955	Франц.	1071339	52390	55
80559	165013	Канад.	500764	44425	55
80560	205	США	2698337	41302	55

АВСТРИЯ

Номер по РЖ Хим	Номер патента по данной стране	Страна и номер совпадающего патента		Номер и год реферата по РЖ Хим	
80561	173700	Швейц.	292079	4697	55
80562	174206	Англ.	687984	38790	54
80563	339	Англ.	705095	21933	55
80564	379	Дат.	76642	4100	55
80565	608	США	2653939	47348	54
80566	666	Австрал.	153155	28030	55
80567	698	ФРГ	902076	56648	55
80568	914	Швейц.	290583	35723	55
80569	175002	Франц.	1026767	53150	55
80570	228	Дат.	75364	2397	54
80571	250	Дат.	76384	27389	55
80572	261	Швейц.	291194	22301	55
80573	560	США	2659714	22494	55
80574	564	США	2664439	27434	55
80575	568	США	2666764	38562	55
80576	866	Австрал.	153206	1200	55
80577	871	Англ.	689708	36916	54
80578	894	Англ.	710047	44418	55
80579	176017	Франц.	1032662	20036	55
80580	176107	США	2665210	47914	55
80581	217	Австрал.	155054	22270	55
80582	365	Англ.	695598	1293	55
80583	533	Швейц.	292326	15055	55
80584	560	США	2658871	50607	54
80585	672	Швейц.	291788	22587	55
80586	840	Канад.	489855	22264	55
80587	846	Англ.	700720	38557	55
80588	177401	Дат.	76087	15164	55
80589	405	США	2653857	41869	54
80590	420	Англ.	695084	12615	55
80591	755	Англ.	708269	44393	55
80592	779	Франц.	1057936	47250	55
80593	178224	Дат.	75734	5290	53
80594	179134	Швед.	146631	24189	55
80595	136	Норв.	84107	34994	55
80596	283	Австрал.	151162	35331	54
80597	603	Франц.	1038254	53152	55

АНГЛИЯ

Номер по РЖ Хим	Номер патента по данной стране	Страна и номер совпадающего патента		Номер и год реферата по РЖ Хим	
80598	685498	Франц.	1033625	30061	55
80599	583	Австрал.	152640	12781	55
80600	607	Австрал.	150800	11803	54
80601	608	Австрал.	150801	13756	54
80602	613	Австрал.	150992	36948	54
80603	621	США	2645656	25194	55
80604	840	Швейц.	289987	35738	55
80605	980	США	2656383	32840	55
80606	686061	США	2666788	12671	55
80607	151	США	2653952	19812	55
80608	269	Франц.	1023925	15328	55
80609	402	США	2650940	17399	55
80610	574	Франц.	1028173	40618	55
80611	630	США	2651634	30213	55
80612	876	Швейц.	288419	43713	54
80613	687399	США	2639234	36944	54
80614	750	США	2666766	30091	55
80615	855	США	2667502	8296	55
80616	688640	Франц.	1022862	29676	54
80617	802	Швейц.	293298	44420	55
80618	689283	Норв.	81257	3594	53
80619	436	Франц.	1038184	30039	55
80620	574	США	2662817	4543	55
80621	607	Франц.	1038660	15017	55
80622	642	Франц.	1022377	32992	54
80623	801	Австрал.	150162	13821	54
80624	690323	США	2645674	42298	54
80625	381	Австрал.	149871	47382	55
80626	594	США	2663731	15042	55
80627	710	США	2632701	17328	54

ХИМ

Номер по РЖ Хим	Номер патента по данной стране	Страна и номер совпадающего патента		Номер и год реферата по РЖ Хим	
80628	690949	Франц.	1023662	19833	55
80629	972	Австрал.	153482	27575	55
80630	691024	Швейц.	296660	56436	55
80631	042	США	2647876	12843	55
80632	282	Франц.	1033720	30209	55
80633	641	США	2673216	41160	55
80634	820	Франц.	1033154	44202	55
80635	866	США	2649475	20073	55
80636	692145	Австрал.	153917	2828	55
80637	169	США	2663723	27398	55
80638	194	США	2669538	33662	55
80639	279	США	2652432	22244	55
80640	324	Австрал.	151798	6378	55
80641	334	Австрал.	152892	44022	54
80642	360	США	2666787	32908	55
80643	421	Канад.	490980	30208	55
80644	433	США	2628886	9850	53
80645	583	Франц.	1025283	47959	55
80646	589	Австрал.	156125	21752	55
80647	639	Франц.	1028504	36785	54
80648	683	Дат.	76915	6129	55
80649	693162	США	2662046	35896	55
80650	166	Австрал.	153659	22552	55
80651	311	Франц.	1028310	41624	55
80652	353	США	2650221	53326	55
80653	390	США	2660602	41307	55
80654	489	Австрал.	150251	15830	54
80655	666	США	2665210	47914	55
80656	760	Франц.	1023307	2981	55
80657	829	США	2653859	49298	54
80658	904	Франц.	1033272	12692	55
80659	906	Франц.	1033273	30112	55
80660	938	Франц.	1034072	12854	55
80661	981	Австрал.	149990	24655	54
80662	694021	Канад.	492715	32639	55
80663	190	Австрал.	150201	9743	53
80664	317	США	2631177	11845	54
80665	354	США	2670380	8290	55
80666	490	Дат.	76325	1153	55
80667	804	Франц.	1027905	13549	55
80668	806	США	2662868	25018	55
80669	943	Австрал.	152220	6524	55
80670	961	Франц.	1036924	44283	55
80671	695028	ФРГ	880133	50122	55
80672	171	США	2652356	45597	54
80673	468	Канад.	494875	19790	55
80674	593	США	2663719	15411	55
80675	716	Австрал.	151053	31512	54
80676	758	США	2650916	43957	55
80677	768	США	2650915	43956	54
80678	779	Австрал.	155026	19854	55
80679	812	Франц.	1027414	34851	54
80680	856	Канад.	495187	21911	55
80681	877	Франц.	1020741	19359	55
80682	696237	США	2674579	35699	55
80683	357	Франц.	1028872	6442	55
80684	943	Канад.	494234	19470	55
80685	697107	Швейц.	288587	12773	55
80686	150	Канад.	498305	38700	55
80687	225	Швед.	144192	55728	55
80688	480	Франц.	1031237	19893	55
80689	626	Австрал.	153016	53718	55
80690	697	Фин.	26999	44455	54
80691	724	США	2640802	36812	54
80692	769	Франц.	1043625	47476	55
80693	918	Дат.	76885	15580	55
80694	697963	США	2670185	22943	55
80695	698093	Швед.	146273	34989	55
80696	443	Канад.	492243	36028	55
80697	456	США	2652315	21602	55
80698	463	США	2636905	26274	54
80699	562	США	2663727	38532	55
80700	576	США	2669515	56658	55
80701	699111	США	2660583	35720	55
80702	201	Австрал.	153482	27575	55
80703	292	США	2656295	42491	54
80704	311	США	2637534	28304	54
80705	362	Швейц.	292408	30085	55
80706	415	Австрал.	154025	50423	55
80707	470	Франц.	1037665	44309	55
80708	618	США	2665560	3205	55
80709	658	США	2629726	44246	55
80710	659	Австрал.	157699	50356	55
80711	743	Дат.	75717	21456	54
80712	818	Франц.	1030180	30076	55
80713	829	Канад.	489855	22264	55
80714	976	Швейц.	288729	48994	54
80715	700044	Швейц.	288173	42209	54
80716	111	Австрал.	152883	44041	54
80717	132	Франц.	1040391	43456	55
80718	210	Швейц.	270584	45541	54
80719	322	Дат.	77612	29432	55
80720	396	Австрал.	152881	12690	55
80721	512	США	2687409	27838	55
80722	557	США	2666017	10535	55
80723	566	США	2640846	31544	54
80724	578	Франц.	1056313	41198	55
80725	701	США	2667476	4627	55
80726	711	США	2650209	47407	54
80727	798	США	2657140	53455	55
80728	806	Австрал.	152466	38847	55
80729	867	Франц.	1032455	41746	55
80730	701020	США	2666075	6396	55
80731	106	США	2686208	17385	55
80732	129	Франц.	1041913	7856	55
80733	140	Швейц.	291813	6454	55
80734	162	Франц.	1029393	10401	55
80735	167	Франц.	1038839	3065	55
80736	241	Швейц.	288955 288959	8356	55
80737	341	США	2657139	33097	55
80738	349	США	2656321	2459	55
80739	438	Франц.	1035779	35678	55
80740	702	США	2683688	50102	55
80741	706	Франц.	1041828	35601	55
80742	708	Франц.	1038453	17383	55
80743	714	Англ.	695610	44661	55
80744	843	США	2652328	53465	55
80745	926	США	2678885	41540	55
80746	965	США	2629724	45594	54
80747	702206	Франц.	1039669	8295	55
80748	220	Канад.	501155	52557	55
80749	335	США	2628654	7655	53
80750	403	Дат.	76886	32819	55
80751	566	Канад.	498694	33050	55
80752	595	Австрал.	153251	12582	55
80753	753	Канад.	503146	27370	55
80754	928	Австрал.	153701	47487	55
80755	936	Швейц.	295354	53030	55
80756	982	Канад.	491634	49288	54
80757	703010	Швед.	141952	36056	55
80758	016	Канад.	501863	16843	55

Номер по РЖ Хим	Номер патента по данной стране	Страна и номер совпадающего патента		Номер и год реферата по РЖ Хим	
80759	703029	Австрал.	153073	49045	54
80760	087	Австрал.	153233	6576	55
80761	133	Швейц.	290585	48993	54
80762	289	Франц.	1041378	47616	55
80763	294	США	2677693	50211	55
80764	394	Австрал.	152402	38939	55
80765	418	Франц.	1028654	45532	54
80766	434	США	2666707	10584	55
80767	446	Франц.	1039101	32931	55
80768	510	США	2628257	43928	54
80769	949	США	2653926	45543	54
80770	954	Австрал.	153648	10431	55
80771	704043	Швейц.	290295	48990	54
80772	044	ФРГ	888110	16797	55
80773	109	США	2651603	48926	54
80774	121	Франц.	1035590	35677	55
80775	185	ФРГ	900037	4215	55
80776	377	Швейц.	291811	8359	55
80777	390	Австрал.	154084	17735	55
80778	391	Австрал.	154084	17735	55
80779	461	США	2683182	40704	55
80780	542	Австрал.	153277	29804	54
80781	567	Австрал.	154229	25153	55
80782	687	Франц.	1046639	35945	55
80783	874	Австрал.	152417	45113	55
80784	705037	Австрал.	155850	19307	55
80785	098	Швед.	142989	47562	55
80786	212	Франц.	102611	29600	55
80787	300	Франц.	1029910	29995	55
80788	427	США	2667468	6393	55
80789	434	Австрал.	156325	56848	55
80790	436	Швейц.	290583	35723	55
80791	465	Канад.	497645	52705	55
80792	609	Швейц.	288888	22341	55
80793	680	США	2634213	19294	54
80794	979	Франц.	1057936	47250	55
80795	706012	Франц.	1041734	25028	55
80796	121	США	2666046	24978	55
80797	256	США	2666736	8278	55
80798	290	Франц.	1060089	50565	55
80799	555	Франц.	1029713	43908	54
80800	568	Франц.	1039000	15005	55
80801	598	США	2658927	19793	55
80802	849	Австрал.	156054	14824	55
80803	707004	Австрал.	150859	33394	54
80804	462	Инд.	47327	10505	55
80805	488	Швейц.	290298	19895	55
80806	935	США	2653918	53537	55
80807	708039	Швейц.	292413	53357	55
80808	040	США	2686184	38586	55
80809	061	ФРГ	882284	27881	55
80810	138	Австр.	176547	21657	55
80811	294	Швейц.	286112	50757	54
80812	312	Канад.	490662	27410	55
80813	481	США	2656246	32835	55
80814	681	Швейц.	290299	36871	54
80815	823	Франц.	1037183	15102	55
80816	831	США	2638476	11987	54
80817	945	Австрал.	154247	24677	55
80818	970	Швейц.	295398	32080	55
80819	709386	Франц.	1023965	32976	55
80820	591	США	2687976	33163	55
80821	610	Франц.	1060545	19179	55
80822	614	США	2663708	53329	55
80823	808	США	2637730	42276	54
80824	988	Австр.	176676	26744	55
80825	710023	Швейц.	291814	38670	54
80826	033	США	2666685	33232	55
80827	057	Австрал.	158285	26758	55
80828	116	ФРГ	901419, 901540	47715	55
80829	134	Франц.	1036111	49062	54
80830	148	Франц.	1047448	35128	55
80831	151	США	2666073	6423	55
80832	266	США	2666056	12686	55
80833	383	Австрал.	154457	1377	55
80834	511	Швейц.	296840	41510	55
80835	631	ФРГ	911371	44413	55
80836	729	Швед.	138988	33370	54
80837	734	Франц.	1054979	44324	55
80838	737	США	2666074	4874	55
80839	739	Канад.	495543	4149	55
80840	711037	Франц.	1041414	39073	55
80841	060	Австрал.	156139	22477	55
80842	194	Швейц.	294903	35850	55
80843	307	США	2698328	56486	55
80844	345	Австрал.	151779	47700	55
80845	350	США	2666718	41802	55
80846	355	Австрал.	154434	41680	55
80847	376	США	2673854	17430	55
80848	392	Австр.	175572	38516	55
80849	495	Франц.	1039028	50621	54
80850	611	Франц.	1039811	30473	55
80851	615	Австрал.	155438	40630	55
80852	656	Франц.	1061870	50181	55
80853	663	США	2658082	17331	55
80854	669	США	2682513	22654	55
80855	843	США	2651624	24989	55
80856	964	США	2654692	50571	54
80857	712018	США	2685532	32648	55
80858	033	США	2672433	27345	55
80859	037	Франц.	1033563	15113	55
80860	130	США	2683099	49985	55
80861	220	США	2665271	33210	55
80862	225	США	2665991	4875	55
80863	333	ФРГ	879305	30314	55
80864	343	Канад.	498230	53323	55
80865	356	США	2625475	2421	53
80866	459	США	2658075	32825	55
80867	467	Франц.	1064490	43471	55
80868	479	Австрал.	157314	27634	55
80869	601	США	2687995	24235	55
80870	687	Швейц.	391828	45860	54
80871	735	США	2690630	24332	55
80872	755	Франц.	1030935	44633	55
80873	784	США	2662835	17382	55
80874	922	Австрал.	153214	27725	54
80875	983	США	2679492	53646	55
80876	713248	ФРГ	904657	53630	55
80877	250	Австрал.	154255	50427	55
80878	257	Франц.	1037261	36278	55
80879	264	Инд.	47689	15333	55
80880	316	Франц.	1047495	48115	55
80881	337	Франц.	1041500	47101	55
80882	386	США	2683143	39039	55
80883	393	Канад.	492244	4589	55
80884	489	США	2659714	22494	55
80885	590	Австрал.	157414	27631	55
80886	634	Австрал.	150288	20948	54
80887	746	Норв.	81235	3594	53
80888	812	Франц.	1055446	50188	55
80889	823	США	2664439	27434	55

ХИМ

Номер по РЖ Хим	Номер патента по данной стране	Страна и номер совпадающего патента		Номер и год реферата по РЖ Хим	
80890	713979	Франц.	1035771	21947	55
80891	714043	Франц.	1067790	32990	55
80892	055	США	2671015	14947	55
80893	167	Канад.	502912	39077	55
80894	501	Канад.	492162	44604	55
80895	557	США	2673188	33535	55
80896	617	США	2694736	24760	55
80897	674	Франц.	1024087	22388	54
80898	940	Франц.	1046507	29601	55
80899	954	Франц.	1059017	33150	55
80900	715039	Швейц.	287872	8355	55
80901	170	ФРГ	906214	44384	55
80902	194	Норв.	83261	39058	55
80903	198	Дат.	77369	29626	55
80904	213	США	2665188	10510	55
80905	232	США	2654721	22674	55
80906	236	США	2663706	12685	55
80907	238	Швейц.	295672	53261	55
80908	250	Австрал.	157824	44724	55
80909	341	США	2673871	10430	55
80910	422	Канад.	491493	41317	55
80911	478	США	2657118	1087	55
80912	511	США	2666792, 2666793	47221	55
80913	666	Австрал.	155625	27690	55
80914	715	Франц.	1065327	50247	55
80915	733	США	2677635	30413	55
80916	734	США	2651642	30231	55
80917	738	США	2659727	15119	55
80918	763	Швейц.	290892	17436	55
80919	774	Канад.	495555	22733	55
80920	861	Канад.	491651	41321	55
80921	867	США	2687408	50506	55
80922	881	Австрал.	154002	42161	55
80923	913	США	2692256	38868	55
80924	716081	США	2657239	15046	55
80925	087	США	2667464	25024	55
80926	155	США	2690452	41303	55
80927	159	Австрал.	158777	39230	55
80928	234	Франц.	1042795	50743	55
80929	331	Канад.	496449	22245	55
80930	338	Швейц.	293677	27467	55
80931	460	ФРГ	878197	32077	55
80932	517	Австрал.	159584	47834	55
80933	547	США	2643233	47479	55
80934	716648	США	2637694	29672	54
80935	662	Швейц.	294691	50200	55
80936	717041	Австрал.	158192	50155	55
80937	062	США	2687986	53156	55
80938	281	Канад.	497344	8455	55
80939	357	Швейц.	294388	24810	55
80940	580	Норв.	81367	9989	53
80941	763	США	2650242	42453	54
80942	807	США	2655485	17604	55
80943	904	Франц.	1022925	12650	55
80944	939	Инд.	48262	12592	55
80945	971	ФРГ	877669	50440	55
80946	998	Франц.	1042187	7846	55
80947	718050	США	2689814	21730	55
80948	205	Фин.	26921	37969	55
80949	212	Австрал.	159133	46881	55
80950	217	Франц.	1063960	30319	55
80951	218	Австрал.	159084	53395	55
80952	515	Франц.	1042310	47681	55
80953	551	Франц.	1063866	23684	55
80954	716	Инд.	47981	4722	55
80955	719098	Франц.	1057044	38794	55
80956	099	Франц.	1071339	52390	55
80957	177	Франц.	1064508	44328	55
80958	382	Инд.	46062	25215	55
80959	720110	Швед.	144872	46695	55
80960	850	США	2687941	47280	55
80961	721052	Франц.	1059866	30519	55
80962	053	Франц.	1059866	30519	55
80963	081	Дат.	78480	32143	55
80964	380	Австр.	177758	35819	55
80965	415	Франц.	1069049	56732	55
80966	673	Австрал.	156475	47514	55
80967	722482	США	2634284	19145	54
80968	484	Австрал.	157983	47595	55
80969	723057	Франц.	1063325	38524	55
80970	079	США	2628963	43945	54
80971	580	США	2626876	5697	53
80972	628	Швейц.	295063	47938	55
80973	751	США	2669592	17559	55
80974	933	США	2659719	48989	54
80975	725951	Франц.	1055208	47684	55
80976	726191	США	2668122	22594	55
80977	732538	Австрал.	160388	46510	55

ГЕРМАНИЯ

ГЕРМАНСКАЯ ДЕМОКРАТИЧЕСКАЯ РЕСПУБЛИКА

80978	5192	ФРГ	879542	15236	55
80979	5353	ФРГ	905317	50731	55
80980	6935	ФРГ	875809	15430	55
80981	7310	Австр.	173794	22368	54

ФЕДЕРАТИВНАЯ РЕСПУБЛИКА ГЕРМАНИЯ

80982	869796	Канад.	495217	41293	55
80983	870147	Англ.	697136	22337	55
80984	306	США	2653149	1167	55
80985	314	Франц.	1027636	44727	55
80986	418	Австрал.	151757	44293	55
80987	873539	США	2665981	44068	55
80988	542	США	2673216	41160	55
80989	546	Англ.	691352	38451	55
80990	695	США	2666085	6406	55
80991	840	США	2664439	27434	55
80992	874086	ГДР	4715	4165	55
80993	874940	Австрал.	153384	40426	55
80994	875048	Австрал.	151757	44293	55
80995	356	США	2630456	29994	55
80996	384	Англ.	705266	35611	55
80997	876032	Австрал.	150091	11789	54
80998	358	США	2637655	28238	54
80999	503	Англ.	697240	12929	55
81000	877072	ГДР	6717	19303	55
81001	086	США	2674553	39299	55
81002	141	США	2650237	22731	55
81003	146	Франц.	1028872	6442	55

Номер по РЖ Хим	Номер патента по данной стране	Страна и номер совпадающего патента		Номер и год реферата по РЖ Хим	
81004	877455	США	2634287	22628	54
81005	608	США	2653859	49298	54
81006	612	ФРГ	875809	15430	55
81007	668	Англ.	693628	49071	54
81008	901	США	2672476	10385	55
81009	878229	Англ.	701644	49490	55
81010	554	США	2663747	47488	55
81011	642	Швейц.	286112	50757	54
81012	689	Франц.	1036134	44652	55
81013	707	Франц.	1028728	38803	55
81014	789	Франц.	1028905	22389	55
81015	879096	Англ.	687522	6587	55
81016	134	Англ.	695760	32933	55
81017	204	Англ.	695873	24911	55
81018	306	Англ.	696518	10593	55
81019	308	Швейц.	289078	33161	55
81020	880134	Англ.	704388	53233	55
81021	462	США	2666773	20230	55
81022	881092	США	2650916	43957	54
81023	511	США	2686208	17385	55
81024	577	Англ.	691707	41611	55
81025	711	США	2636030	17271	54
81026	882280	США	2658888	8353	55
81027	281	Англ.	698008	4618	55
81028	737	Швейц.	292087	50240	55
81029	738	Англ.	695330	8357	55
81030	883804	Англ.	700461	8503	55
81031	883	Англ.	704896	47340	55
81032	892	Австрал.	149990	24655	54
81033	884185	Англ.	692942	41453	55
81034	186	Франц.	1036510	2896	55
81035	364	ГДР	5339	12628	55
81036	534	ГДР	3627	19792	55
81037	885542	США	2649475	20073	55
81038	698	Англ.	702473	50174	55
81039	886143	Англ.	691287	30105	55
81040	887044	Англ.	694204	27463	55
81041	649	Швейц.	293808	27565	55
81042	888840	Франц.	1027411	36517	54
81043	903	Швейц.	290300	35772	55
81044	889448	США	2624730	41367	55
81045	492	Англ.	700299	32932	55
81046	890030	США	2635068	22846	54
81047	047	Франц.	1029057	36929	54
81048	648	Англ.	695513	53276	55
81049	891746	Англ.	687984	38790	54
81050	916	Франц.	1026113	29600	55
81051	988	США	2660602	41307	55
81052	892376	Англ.	692040	24538	54
81053	378	Франц.	1043143	20043	55
81054	442	США	2643268	17401	55
81055	514	Франц.	1026226	2947	55
81056	587	Франц.	1023823	7851	55
81057	592	ГДР	5107	10418	55
81058	595	Канад.	494875	19790	55
81059	860	США	2629658	11735	54
81060	894	США	2650249	19808	55
81061	893143	США	2668112	44481	55
81062	568	Австр.	174122	39237	55
81063	894237	Англ.	702695	41452	55
81064	245	США	2637743	31550	54
81065	296	США	2657984	2814	55
81066	995	Франц.	1028427	34721	54
81067	895228	Англ.	688766	34744	54
81068	291	США	2648660	43958	54
81069	960	США	2652356	45597	54
81070	896559	ГДР	5371	44654	55
81071	810	США	2651605	19823	55
81072	937	США	2668127	6501	55
81073	944	Англ.	693522	24738	55
81074	897310	США	2647045	50020	55
81075	460	Англ.	695084	12615	55
81076	844	Англ.	697804	21913	55
81077	898658	Англ.	680492	37065	54
81078	678	Англ.	695552	45674	54
81079	737	США	2652432	22244	55
81080	808	США	2626941	3942	53
81081	902	Англ.	695084	12615	55
81082	962	Канад.	497475	27524	55
81083	899433	Англ.	703160	24191	55
81084	634	Франц.	1035233	4662	55
81085	637	Англ.	693497	45575	54
81086	900097	США	2661370	27382	55
81087	326	Англ.	690791	38614	54
81088	933	США	2653974	27424	55
81089	901111	ГДР	5025	30387	55
81090	242	Франц.	1043625	47476	55
81091	537	Австрал.	153627	43622	54
81092	707	Австрал.	150859	33394	54
81093	775	Канад.	498100	41325	55
81094	902169	США	2670281	17126	55
81095	190	Франц.	1036843	41312	55
81096	266	США	2687445	43554	55
81097	581	США	2652328	53465	55
81098	613	Австр.	174602	44227	55
81099	904411	США	2659731	2856	55
81100	466	США	2625533	2482	53
81101	533	США	2698328	56486	55
81102	905188	США	2683181	49492	55
81103	370	Швейц.	293565	41498	55
81104	604	Франц.	1029624	22382	55
81105	737	Швейц.	293298	44420	55
81106	906217	Канад.	490242	48648	54
81107	454	США	2652432	22244	55
81108	566	Англ.	686104	22392	55
81109	965	Англ.	710797	38579	55
81110	907684	Австрал.	153155	28030	55
81111	897	США	2686788	53307	55
81112	908020	Англ.	700757	27455	55
81113	396	Англ.	705166	33598	55
81114	409	Англ.	705622	44450	55
81115	909977	Австр.	176548	47749	55
81116	978	Швейц.	290308	53852	55
81117	910121	Австрал.	153277	29804	54
81118	475	Франц.	1061311	41443	55
81119	526	Франц.	1042764	57052	55
81120	540	Дат.	76742	10533	55
81121	911647	США	2647128	38673	54
81122	729	Франц.	1042419	9855	55
81123	782	Швейц.	299376	44828	55
81124	912019	Швейц.	291788	22587	55
81125	213	США	2647134	42270	54
81126	388	США	2628885	5051	53
81127	505	Канад.	492242	41674	55
81128	694	Швед.	138988	33370	54
81129	695	Франц.	1060930	38699	55
81130	913173	США	2666764	28562	55
81131	178	Швед.	138953	47285	54
81132	476	Англ.	688339	19203	54
81133	770	Австрал.	153648	10431	55
81134	819	Австрал.	154531	12826	55
81135	820	Англ.	707140	47478	55

XUM

Номер по РЖ Хим	Номер патента по данной стране	Страна и номер совпадающего патента		Номер и год реферата по РЖ Хим	
81136	914068	Англ.	692957	53624	55
81137	249	Франц.	1037648	38508	55
81138	376	Франц.	1038453	17383	55
81139	903	Англ.	713878	50428	55
81140	915560	Австрал.	154116	6727	55
81141	916848	Австрал.	149796	19239	54
81142	904	Англ.	687476	22420	55
81143	917662	Англ.	696029 696030	41431	55
81144	918293	США	2662876	17557	55
81145	633	США	2656099	47329	55
81146	919432	Англ.	690877	41664	55
81147	735	Англ.	691786	4707	55
81148	920075	США	2690444	53243	55
81149	324	Швед.	138798	22908	54
81150	667	Швейц.	296582	26760	55
81151	922049	США	2666056	12686	55
81152	584	США	2690630	24332	55
81153	733	Канад.	501264	29596	55
81154	734	Англ.	699897	32313	55
81155	924511	Австрал.	150065	13731	54
81156	632	США	2661352	30219	55
81157	753	Франц.	1060089	50565	55
81158	925466	Франц.	1042187	7846	55
81159	469	Австрал.	176835	56429	55
81160	926270	США	2628886	9850	53
81161	927293	США	2654728	56841	55
81162	506	Швед.	296660	56436	55
81163	929607	США	2658084	30015	55
81164	789	Англ.	688359	4591	55
81165	932065	Канад.	496952	30244	55
81166	934046	Англ.	695346	40455	54

ГОЛЛАНДИЯ

81167	73929	Франц.	1043625	47476	55
81168	983	Англ.	687984	38790	54
81169	74469	Швейц.	290139	33044	55
81170	824	Англ.	703290	47618	55
81171	75009	Канад.	499870	30247	55
81172	262	Англ.	706117	44409	55
81173	289	Швейц.	289071	32915	55
81174	75612	Англ.	703091	12136	55
81175	685	Англ.	709854	26735	55
81176	76164	Дат.	77001	4902	55
81177	315	ФРГ	876335	41862	54
81178	643	Канад.	492171	19974	55
81179	705	Швейц.	295534	53030	55

ДАНИЯ

81180	76176	США	2647897	15056	55
81181	434	Австрал.	154215	786	55
81182	780	Франц.	1027885	6404	55
81183	77063	Швейц.	291195	45526	54
81184	077	Австрал.	153057	45784	54
81185	131	Канад.	497168	10443	55
81186	172	Канад.	492248	17508	55
81187	174	Англ.	687529	43600	54
81188	217	Англ.	693075	4621	55
81189	229	Англ.	689278	38854	54
81190	242	Швед.	139168	1199	55
81191	315	Австрал.	152299	22336	55
81192	517	Англ.	686509	28184	54
81193	550	Англ.	685973	24501	54
81194	569	Англ.	685403	8337	55
81195	598	США	2659757	38710	55
81196	630	Швейц.	291372	4685	55
81197	772	Англ.	690352	44617	55
81198	787	Англ.	703091	12136	55
81199	790	Австрал.	149569	43952	54
81200	806	США	2678901	35941	55
81201	824	Швейц.	288160	46957	54
81202	954	США	2666056	12686	55
81203	78025	США	2643255	10467	55
81204	038	Австрал.	150849	38738	54
81205	060	Канад.	497307	57433	55
81206	070	Австрал.	152220	6524	55
81207	079	Австр.	176394	26722	55
81208	196	США	2659714	22494	55
81209	197	Швейц.	291805	22135	55
81210	203	Австр.	174122	39237	55
81211	233	США	2666056	12686	55
81212	299	ФРГ	878788	8403	55
81213	78303	Швейц.	294176	44410	55
81214	454	Швейц.	294697	33047	55
81215	455	Австрал.	158192	50155	55
81216	517	Швед.	146273	34989	55
81217	555	Франц.	1039811	30473	55
81218	577	Австрал.	156529	47372	55
81219	594	Англ.	688159	22447	55
81220	609	Швейц.	288724	35848	55
81221	639	Канад.	503332	22929	55
81222	695	Австрал.	154425	27726	55
81223	717	Франц.	1037407	24882	55
81224	727	Англ.	692654	53779	55
81225	769	Швейц.	290583	35723	55
81226	830	Австрал.	151613	49073	54
81227	851	Швейц.	291152	25161	55
81228	857	Швейц.	293445	57328	55
81229	871	Австрал.	151486	24726	55
81230	872	США	2650930	44435	55
81231	881	Англ.	689724	22910	54
81232	965	Англ.	710047	44418	55
81233	966	Англ.	696084	12615	55
81234	979	Канад.	492769	10606	55
81235	79000	Швейц.	292079	4697	55
81236	013	Франц.	1041676	41013	55
81237	037	Канад.	497344	8455	55
81238	131	Швейц.	294895 296833	35750	55
81239	152	Англ.	688736	40150	54
81240	168	Швейц.	291194	22301	55
81241	230	Канад.	492463	22589	55
81242	290	Норв.	84107	34994	55
81243	335	США	2654656	12069	55
81244	406	Швед.	144872	46695	55

ИНДИЯ

Номер по РЖ Хим	Номер патента по данной стране	Страна и номер совпадающего патента		Номер и год реферата по РЖ Хим	
81245	48269	Швейц.	287872	8355	55
81246	50344	Австрал.	150013	14453	55

КАНАДА

Номер по РЖ Хим	Номер патента по данной стране	Страна и номер совпадающего патента		Номер и год реферата по РЖ Хим	
81247	489845	США	2624710	13007	55
81248	491215	Франц.	1018384	31650	54
81249	482	США	2635117	15427	54
81250	492429	США	2632772	9632	53
81251	443	Франц.	1026197	22404	55
81252	558	США	2658251	47169	55
81253	603	США	2652432	22244	55
81254	681	Англ.	687984	38790	54
81255	493200	США	2634271	20870	54
81256	382	США	2651650	30024	55
81257	494085	США	2628962	19962	55
81258	100	США	2653173	19803	55
81259	495407	США	2635983	22694	54
81260	936	США	2635959	11802	54
81261	957	Австрал.	153321	53717	55
81262	496631	Дат.	76557	22419	55
81263	632	Англ.	685531	31662	54
81264	651	США	2633444	13391	54
81265	661	Австрал.	154187	29588	55
81266	662	США	2647935	35197	54
81267	815	США	2633473	13690	54
81268	853	США	2641549	45798	54
81269	854	Дат.	75780	12002	54
81270	886	США	2649444	10461	55
81271	953	США	2639998	1320	55
81272	979	США	2651642	30231	55
81273	497254	Австрал.	149621	30291	55
81274	470	США	2649401	49036	54
81275	734	Англ.	690546	33805	54
81276	824	США	2625515	5785	53
81277	980	США	2625516	13336	54
81278	498068	США	2654249	9814	55
81279	334	США	2658866	45255	54
81280	384	США	2648687	44021	54
81281	427	США	2641586	33218	55
81282	807	США	2627475	7731	53
81283	822	США	2656332	36038	55
81284	973	США	2639987	30518	55
81285	499018	США	2645615	22717	55
81286	038	США	2645637	6424	55
81287	135	Швейц.	288022	8446	55
81288	304	США	2629493	5725	53
81289	305	США	2629494	5725	53
81290	318	США	2662108	44201	54
81291	428	США	2640062	50664	54
81292	494	Швейц.	293677	27468	55
81293	522	Франц.	1030282	20002	55
81294	535	Швейц.	288887	6518	55
81295	644	США	2653904	32879	55
81296	887	США	2639990	50750	54
81297	500118	США	2631972	29428	54
81298	200	США	2639237	29989	54
81299	280	США	2624163	45587	54
81300	442	США	2635755	27019	55
81301	706	США	2643951	47531	54
81302	747	Англ.	687342	52279	54
81303	759	США	2624691	39624	54
81304	789	Австрал.	152892	44022	54
81305	808	США	2643268	17401	55
81306	500858	США	2635093	20924	54
81307	918	Англ.	699185	2983	55
81308	936	США	2662046	35896	55
81309	501084	США	2631135	13515	54
81310	156	Австрал.	153461	50356	54
81311	165	США	2635119	47287	54
81312	172	Австрал.	153405	8436	55
81313	312	США	2634277	22697	54
81314	333	США	2631951	7937	53
81315	449	США	2640764	824	55
81316	461	Норв.	81343	27730	54
81317	589	США	2651643	8449	55
81318	672	США	2635068	22846	54
81319	723	Англ.	689762	29643	54
81320	854	США	2639272	33466	54
1321	866	США	2639999	35138	55
81322	885	США	2641541	49011	54
81323	946	США	2646354	33071	55
81324	502008	Австрал.	151968	32910	55
81325	037	США	2651604	24713	55
81326	038	США	2651605	19823	55
81327	024	США	2644820	22632	54
81328	084	США	2667439	4702	55
81329	144	Англ.	700124	44414	55
81330	153	Франц.	1023451	37222	54
81331	380	США	2644755	47335	54
81332	381	США	2659673	33098	55
81333	385	США	2635048	15490	54
81334	388	США	2630385	15491	54
81335	423	США	2667448	51056	55
81336	607	США	2638405	17209	54
81337	653	США	2639243	30201	55
81338	836	США	2644815	33368	54
81339	857	США	2665256	56907	55
81340	870	США	2657239	15046	55
81341	916	США	2632323	29910	54
81342	984	США	2648675	42187	54
81343	985	США	2638474	29710	54
81344	987	США	2642440	35104	54
81345	503086	США	2631153	9684	53
81346	113	США	2636010	29408	54
81347	226	Дат.	76087	15164	55
81348	260	США	2651584	24130	55
81349	304	США	2653085	29479	55
81350	402	США	2673139	10475	55
81351	421	США	2632717	15467	54
81352	475	Англ.	692513	50663	54
81353	484	США	2637654	24706	54
81354	817	США	2631999	9788	53
81355	835	США	2626949	43946	54
81356	862	Англ.	688624	21939	55
81357	877	США	2656346	27482	55
81358	880	США	2669588	8321	55
81359	894	Англ.	687716	38661	54
81360	900	США	2669594	21786	55
81361	913	США	2656309	2768	55
81362	914	Англ.	693951	36552	54
81363	504030	США	2645651	47445	54
81364	059	Дат.	75631	17310	54

Номер по РЖ Хим	Номер патента по данной стране	Страна и номер совпадающего патента		Номер и год реферата по РЖ Хим	
81365	504128	США	2647050	49046	54
81366	129	США	2666700	50342	55
81367	146	США	2636851	38932	55
81368	173	США	2658078	44458	55
81369	438	США	2628984	3810	53
81370	442	Англ.	689734	50183	55
81371	444	Англ.	688033	41284	55
81372	478	США	2628233	53328	55
81373	483	Австрал.	152220	6524	55
81374	487	США	2628939	7520	53
81375	544	США	2642336	20508	54
81376	634	США	2643981	41621	55
81377	708	США	2631942	11965	54
81378	765	Канад.	491490	44250	55
81379	791	США	2678902	38760	55
81380	806	США	2655796	48799	54
81381	851	Франц.	1042419	9855	55
81382	875	Австрал.	150091	11789	54
81383	902	Франц.	1030281	24132	55
81384	903	США	2647086	29407	54
81385	959	США	2640059	36861	54
81386	970	Франц.	1023857	40462	54
81387	977	США	2643950	38749	54
81388	983	Франц.	1038660	15017	55
81389	505003	США	2644823	24449	54
81390	064	США	2650078	32973	54
81391	124	США	2668796	6710	55
81392	158	Англ.	699557	21650	55
81393	167	Англ.	687807	2865	55
81394	180	США	2631139	24537	54
81395	270	Австрал.	151592	29403	54
81396	271	Австрал.	151593	25875	54
81397	295	Швед.	139428	22304	55
81398	343	Англ.	688339	19203	54
81399	460	США	2643207	33159	55
81400	761	Дат.	77130	17503	55
81401	770	США	2640763	24118	54
81402	771	США	2640763	24118	54
81403	772	США	2640763	24118	54
81404	773	США	2640763	24118	54
81405	858	Англ.	686610	26558	54
81406	965	США	2654690	22515	55
81407	966	Франц.	1045602	47368	55
81408	974	Франц.	1045518	35816	55
81409	979	США	2631100	17538	54
81410	506083	США	2647119	30097	55
81411	146	Австрал.	150235	15827	54
81412	165	США	2643245	2975	55
81413	173	Австр.	175572	38516	55
81414	202	Швед.	139046	4670	55
81415	247	США	2662069	44623	55
81416	248	США	2662069	44623	55
81417	254	США	2627467	7799	53
81418	255	США	2627468	5781	53
81419	267	Англ.	685879	17454	54
81420	268	Англ.	685879	17454	54
81421	282	США	2668113	41550	55
81422	283	США	2647836	47353	54
81423	310	США	2643242	53712	55
81424	335	Англ.	698302	35813	55
81425	410	США	2677675	33526	55
81426	483	Англ.	688766	34744	54
81427	491	Англ.	696525	45919	54
81428	535	Австрал.	150202	11718	54
81429	817	Австрал.	149990	24655	55
81430	844	США	2630407	11408	54
81431	506845	США	2681121	22921	55
81432	852	Англ.	698971	792	55
81433	859	США	2641567	36938	54
81434	877	США	2694079	47375	55
81435	922	США	2640078	27966	54
81436	928	Англ.	697196	52558	55
81437	507153	США	2690974	24351	55
81438	198	США	2637706	4775	55
81439	222	Инд.	48858	19499	55
81440	322	США	2663702	24993	55
81441	336	США	2628933	14071	54
81442	348	ФРГ	880133	50122	55
81443	350	США	2640853	27400	55
81444	363	ФРГ	901419, 901540	47715	55
81445	514	Швед.	140008	12775	55
81446	515	США	2647884	45552	54
81447	536	США	2642633	32309	55
81448	544	США	2658881	15291	55
81449	547	Англ.	694356	55637	55
81450	548	Англ.	704388	53233	55
81451	572	Швейц.	291207	4767	55
81452	574	Англ.	687020	37000	54
81453	588	США	2638476	11987	54
81454	590	США	2640028	24084	54
81455	591	Англ.	686968	50342	54
81456	600	Англ.	690879	36931	54
81457	723	США	2642337	27758	54
81458	763	Франц.	1023530	19945	55
81459	833	США	2694037	56282	55
81460	890	США	2659672	6547	55
81461	948	Франц.	1062403	41554	55
81462	956	Австрал.	153912	49060	54
81463	508080	США	2648204	33647	54
81464	092	США	2658893	41370	55
81465	115	США	2633445	9687	53
81466	118	США	2669523	41948	55
81467	124	США	2687447	46503	55
81468	131	США	2691690	29745	55
81469	163	США	2664442	35661	55
81470	217	США	2626246	961	53
81471	229	США	2692183	36194	55
81472	233	Швед.	141415	19165	55
81473	431	Швед.	139205	40640	55
81474	508	Франц.	1029631	22388	55
81475	509	США	2650152	6503	55
81476	530	Англ.	693075	4621	55
81477	533	США	2661299	25155	55
81478	571	Франц.	1026153	19949	55
81479	573	США	2633466	20810	54
81480	581	Англ.	694174	42034	55
81481	596	США	2634213	19294	54
81482	600	Франц.	1028654	45532	54
81483	611	Австрал.	153384	40426	54
81484	614	США	2653889	15532	55
81485	639	Англ.	697804	21913	55
81486	878	США	2666020	1111	55
81487	895	Канад.	508652	56638	55
81488	981	Англ.	687760	53414	55
81489	982	Австрал.	151522	30206	55
81490	985	Швейц.	288159	34762	54
81491	509081	Швед.	138988	33370	55
81492	510986	Франц.	1064875	44294	55
81493	511006	Австрал.	150552	24636	54
81494	027	США	2650198	40419	54
81495	037	Франц.	1025875	4561	55

Номер по РЖ Хим	Номер патента по данной стране	Страна и номер совпадающего патента		Номер и год реферата по РЖ Хим		Номер по РЖ Хим	Номер патента по данной стране	Страна и номер совпадающего патента		Номер и год реферата по РЖ Хим	
					НОРВЕГИЯ						
81496	82941	США	2653939	47348	54	**81523**	83646	Франц.	1042187	7846	53
81497	955	Англ.	690004	3052	55	**81524**	647	Англ.	706177	44409	55
81498	83037	Дат.	75717	21456	54	**81525**	648	Англ.	698559	27429	55
81499	040	Швейц.	291372	4685	55	**81526**	651	Дат.	75565	5288	55
81500	041	Австрал.	155054	22270	55	**81527**	658	Австрал.	153155	28030	55
81501	169	Швейц.	289914	2437	55	**81528**	684	Швейц.	296660	56436	55
81502	176	Франц.	1026969	38655	55	**81529**	706	Англ.	690980	1508	55
81503	177	Франц.	1028872	6442	55	**81530**	713	Англ.	695703	41430	55
81504	183	Франц.	1037407	24882	55	**81531**	716	США	2666056	12686	55
81505	205	США	2654678	41668	55	**81532**	717	Швейц.	291196	4586	55
81506	206	Англ.	690352	44617	55	**81533**	819	Дат.	76342	4160	55
81507	210	Австрал.	154266	50617	54	**81534**	832	Австрал.	154552	4706	55
81508	218	Австрал.	156125	21752	55	**81535**	868	Австрал.	151484	1141	55
81509	219	Дат.	76537	795	55	**81536**	896	Австрал.	157463	50779	55
81510	234	США	2650249	19808	55	**81537**	907	Канад.	500696	28133	55
81511	261	Австр.	176018	39058	55	**81538**	931	США	2665210	47914	55
81512	388	США	2668127	6501	55	**81539**	84091	США	2658084	30015	55
81513	392	Франц.	1028585	29999	55	**81540**	194	США	2644815	33368	54
81514	393	Швед.	142189	19964	55	**81541**	317	Англ.	699897	32313	55
81515	415	Дат.	76835	1600	55	**81542**	402	Англ.	708940	33411	55
81516	430	Австрал.	155118	19850	55	**81543**	430	Швейц.	289071	32915	54
81517	466	Франц.	1057936	47250	55	**81544**	431	Швейц.	289071	32915	54
81518	490	Фин.	27019	4843	55	**81545**	503	Австрал.	156529	47372	55
81519	552	Англ.	705633	51034	55	**81546**	516	США	2672458	25129	55
81520	578	Франц.	1039811	30473	55	**81547**	525	Австрал.	152872	27648	55
81521	581	ФРГ	876335	41862	54	**81548**	566	США	2650930	44435	54
81522	585	Канад.	503332	22929	55	**81549**	660	Фин.	26999	44455	55
					ПОЛЬША						
81550	35343	Дат.	76087	15164	55	**81551**	35388	Австрал.	155118	19850	55
					СОЕДИНЕННЫЕ ШТАТЫ АМЕРИКИ						
81552	2653150	Англ.	687300	20825	54	**81581**	2671776	Швейц.	290295	48990	54
81553	929	Франц.	1039101	32931	55	**81582**	784	Канад.	496440	44377	55
81554	2655496	Канад.	492243	36028	55	**81583**	2672398	Швейц.	288722	30006	55
81555	2657021	Англ.	695491	31890	54	**81584**	459	Канад.	491654	38496	55
81556	151	Англ.	692045	47332	54	**81585**	2673171	Англ.	695604	27653	55
81557	162	Англ.	691252	28051	54	**81586**	199	Швейц.	288729	48994	54
81558	987	Канад.	494907	56349	55	**81587**	456	Австрал.	153599	33653	54
81559	2658092	Франц.	1026292	43619	54	**81588**	2674515	Англ.	693245	47304	54
81560	921	Канад.	492843	10393	55	**81589**	528	Англ.	695925	34995	54
81561	2659709	Англ.	697798	36093	55	**81590**	580	Англ.	693323	27632	55
81562	721	Швейц.	291811	8359	55	**81591**	2675397	Англ.	695610	44661	55
81563	2661349	Англ.	691364	17760	55	**81592**	398	Англ.	695610	44661	55
81564	356	Канад.	496952	30244	55	**81593**	2676010	Англ.	692067	43853	54
81565	2662873	Франц.	1030935	44633	55	**81594**	944	Англ.	695532	10595	55
81566	2665265	Англ.	695810	36092	55	**81595**	998	Англ.	701244	24691	55
81567	2666062	Швейц.	293677	27467	55	**81596**	2677644	Канад.	492776	53430	55
81568	069	Канад.	496439	38702	55	**81597**	2678313	Франц.	1026197	22404	55
81569	738	Англ.	690978	46988	54	**81598**	334	Австрал.	155054	22270	55
81570	759	Англ.	689623	25115	55	**81599**	900	Канад.	495416	24890	55
81571	2668419	Канад.	497645	52705	55	**81600**	910	ФРГ	900037	4215	55
81572	764	Австрал.	153057	45784	54	**81601**	2679530	Франц.	1027182	4556	55
81573	859	Франц.	1035590	35677	55	**81602**	548	Швед.	143155	7883	55
81574	2670346	Швейц.	291510	38669	54	**81603**	2680067	Канад.	492059	8417	55
81575	347	Канад.	491654	41320	55	**81604**	101	Австрал.	151379	19947	55
81576	356	Франц.	1024073	35117	54	**81605**	693	Англ.	690700	49113	55
81577	572	Франц.	1039276	17029	55	**81606**	762	Швейц.	291196	4586	54
81578	2671011	Австрал.	150292	45199	54	**81607**	2681271	Франц.	1037729	27905	55
81579	081	Франц.	1030495	32924	55	**81608**	2682484	Англ.	699049	47706	55
81580	775	Швейц.	291197	48991	54	**81609**	2683122	Франц.	1033273	30112	55
						81610	643	Англ.	698039	32968	55

Номер по РЖ Хим	Номер патента по данной стране	Страна и номер совпадающего патента		Номер и год реферата по РЖ Хим	
81611	2683711	Австрал.	150307	15486	54
81612	729	Франц.	1037364	53558	55
81613	2684311	Англ.	690895	45577	54
81614	391	Австрал.	154565	8501	55
81615	393	Канад.	491750	41893	54
81616	911	Канад.	501264	29596	55
81617	2685590	Англ.	690096	22649	54
81618	595	Англ.	692073	47305	54
81619	707	Англ.	686438	20947	54
81620	2686144	Канад.	492171	19374	55
81621	180	Англ.	691808	6377	55
81622	339	Канад.	502912	39077	55
81623	761	Англ.	697248	25193	55
81624	782	Швейц.	288587	12773	55
81625	2687946	Австрал.	154224	43450	55
81626	947	Австрал.	154224	43450	55
81627	2688028	Швейц.	285999	15115	55
81628	035	Австр.	176838	35664	55
81629	540	Англ.	698046	6549	55
81630	624	Канад.	499596	35864	55
81631	636	Англ.	706574	35846	55
81632	2689169	Франц.	1028162	14406	55
81633	217	Франц.	1032565	2461	55
81634	796	Англ.	698661	36359	55
81635	823	Англ.	703868	47091	55
81636	829	Австрал.	152958	14683	55
81637	847	Англ.	699332	44415	55
81638	856	Швейц.	292408	30085	55
81639	870	Англ.	688359	4591	55
81640	2690062	Англ.	697804	21913	55
81641	422	Англ.	711065	19374	55
81642	438	Франц.	1050386	38576	55
81643	952	Англ.	693251	4668	55
81644	958	ФРГ	878197	32077	55
81645	2691055	Англ.	699674	47491	55
81646	568	Англ.	690492	37065	54
81647	595	ФРГ	901419 901540	47715	55
81648	601	Франц.	1030279	4186	55
81649	642	Англ.	701996	41736	55
81650	657	Англ.	700124	44414	55
81651	675	Канад.	497051	30239	55
81652	870	Англ.	694763	49295	54
81653	2692292	Англ.	707705	53351	55
81654	817	Канад.	489739	56424	55
81655	866	Франц.	1032455	41746	55
81656	877	Франц.	1059866	30519	55
81657	879	Англ.	707924	35851	55
81658	886	Австрал.	149990	24655	55
81659	896	Мекс.	53231	56470	55
81660	2693406	ФРГ	902731	19185	55
81661	443	Англ.	704213	32769	55
81662	446	Канад.	495908	929	55
81663	473	Австрал.	152299	22336	55
81664	475	Швейц.	286275	44424	55
81665	492	Англ.	706151	27418	55
81666	996	Англ.	694586	28026	55
81667	2694064	Швейц.	285750	22393	55
81668	074	Канад.	495461	35715	55
81669	629	Англ.	711404	36208	55
81670	636	Англ.	711233	47409	55
81671	640	Австрал.	158215	36356	55
81672	744	Швейц.	291328	32172	55
81673	2695258	Норв.	84107	34994	55
81674	872	Канад.	497716	37829	55
81675	896	Англ.	690352	44617	55
81676	2696299	Австрал.	150235	15827	54
81677	486	Швейц.	290298	19895	55
81678	505	Швед.	138724	38458	55
81679	2697121	Австр.	175572	38516	55
81680	122	Англ.	712835	38513	55
81681	662	Англ.	714012	33096	55
81682	2698266	Австрал.	153214	27725	54
81683	2699046	Дат.	75545	7970	53
81684	373	Англ.	696135	41421	55
81685	382	Англ.	709537	55717	55
81686	391	Англ.	689930	12795	55
81687	410	Англ.	697451	53391	55
81688	433	Англ.	708120	36244	55
81689	2700017	Англ.	714210	50056	55
81690	019	Англ.	710474	16895	55
81691	054	Англ.	693522	24738	55
81692	282	Канад.	499488	29633	55
81693	2701188	Швейц.	290209	14407	55
81694	190	Швейц.	290209	14407	55
81695	266	Англ.	698870	18278	55
81696	267	Франц.	1028504	36785	54
81697	753	Франц.	1028143	47618	54
81698	759	Англ.	705469	35000	55
81699	760	Англ.	705469	35000	55
81700	816	Австрал.	151446	45696	54
81701	2702273	Франц.	1034659	10421	55
81702	287	Франц.	1068006	56733	55
81703	294	Англ.	693075	4621	55
81704	2703318	Франц.	1041500	47101	55
80705	319	Швейц.	299710	47267	55
81706	817	Франц.	1041828	35601	55
81707	2704279	Франц.	1032732	22713	55
81708	740	ФРГ	887338	50232	55
81709	765	Канад.	491674	41274	55
81710	775	Англ.	698386	44194	55
81711	2705204	Канад.	504112	26958	55
81712	706	Канад.	494441	8276	55
81713	707	Швейц.	297021	27482	55
81714	2706185	Англ.	712986	50525	55
81715	187	ФРГ	883180	56948	55
81716	197	Швейц.	293298	44420	55
81717	207	Англ.	690355	50315	55
81718	709	Англ.	688004	24692	55
81719	729	Франц.	1029522	12852	55
81720	2707168	Швед.	143580	32191	55
81721	197	Франц.	1022411	35074	54
81722	2708289	Англ.	715181	56735	55
81723	668	Франц.	1053473	56505	55
81724	677	Швейц.	291373 291678 291937	36853	54
81725	2709146	Австрал.	152495	36161	55
81726	177	ФРГ	883747	38568	55
81727	179	Швейц.	296660	56436	55
81728	2710245	Франц.	1026240	6386	55
81729	304	Австр.	177766	53277	55
81730	2711356	Франц.	1057358	56598	55
81731	383	Англ.	699373	53578	55
81732	424	Англ.	696265	41501	55
81733	2714102	Швейц.	291813	6454	55
81734	2716586	Франц.	1065710	41890	55
81735	657	Англ.	692633	22269	55
81736	664	Англ.	694356	55637	55
81737	2717825	США	2641336	20508	54
81738	2720446	Франц.	1042419	9855	55
81739	2721827	Канад.	506208	44678	55

ФИНЛЯНДИЯ

Номер по РЖ Хим	Номер патента по данной стране	Страна и номер совпадающего патента	Номер и год реферата по РЖ Хим
81740	26761	Австрал. 151162	35331 54
81741	793	Швейц. 291828	45860 54
81742	932	Франц. 1037407	24882 55
81743	998	Франц. 1030943	25151 55
81744	27162	Мекс. 53231	56470 55
81745	27323	Швед. 142189	19964 55
81746	324	Швед. 142189	19964 55
81747	408	Норв. 84107	34994 55
81748	457	Дат. 75977	47428 54
81749	470	Дат. 78480	32143 55

ФРАНЦИЯ

Номер по РЖ Хим	Номер патента по данной стране	Страна и номер совпадающего патента	Номер и год реферата по РЖ Хим
81750	1023869	Австрал. 154757	17971 55
81751	955	Швед. 138853	1202 55
81752	1025040	Англ. 691564	8587 55
81753	060	Канад. 495948	52907 55
81754	074	Швейц. 290591	4788 55
81755	843	США 2677006	43551 55
81756	1026805	Англ. 685386	17455 54
81757	806	Швед. 139331	41316 55
81758	978	США 2649355	6792 55
81759	1027202	Швейц. 289380	30035 54
81760	235	Австрал. 150552	24636 54
81761	650	Англ. 688785	15438 54
81762	1028768	США 2632701	17328 54
81763	1029205	США 2631977	14086 54
81764	207	Швейц. 289078	33161 55
81765	628	Англ. 690261	47076 54
81766	638	Англ. 688786	20827 54
81767	698	Австрал. 151659	25196 55
81768	986	Швейц. 289073	8362 55
81769	1030026	Швейц. 286117	8556 55
81770	121	Англ. 696967	41454 55
81771	164	США 2647086	29407 54
81772	547	Англ. 687385	47205 54
81773	1031036	Англ. 692280	24622 54
81774	046	Австрал. 149955	33467 54
81775	111	Англ. 689416	41635 55
81776	254	США 2659764	26948 55
81777	323	Австр. 176676	26744 55
81778	720	Англ. 688790	22650 54
81779	1032063	Англ. 685539	20941 54
81780	183	Англ. 692651	40457 54
81781	334	Австрал. 150182	13981 54
81782	445	Англ. 690352	44617 55
81783	623	Англ. 687888	2320 55
81784	954	США 2659738	35708 55
81785	1033013	США 2649353	19940 55
81786	134	Дат. 76642	4100 55
81787	274	США 2650940	17399 55
81788	530	Англ. 692654	53779 55
81789	557	США 2640088	20899 54
81790	668	Англ. 696031 696032	27914 55
81791	783	Англ. 690008	25192 55
81792	1034066	Австрал. 150002	7774 53
81793	321	Англ. 692962	1172 55
81794	494	Англ. 690899	33507 54
81795	538	Англ. 692383	40477 54
81796	642	Англ. 685540	20941 54
81797	643	Англ. 685541	17267 54
81798	644	Англ. 685542	22764 54
81799	645	Англ. 685543	17268 54
81800	661	Англ. 688033	41284 55
81801	692	Швед. 138642	38715 54
81802	910	США 2669594	21786 55
81803	1034927	США 2632704	10554 55
81804	1035504	Англ. 695595	39366 55
81805	693	Англ. 689279	22648 54
81806	730	Англ. 687387	45547 54
81807	1036034	Швед. 142547	22169 55
81808	574	Швейц. 288722	30006 55
81809	583	Австрал. 153627	43622 54
81810	926	Англ. 696678	29808 54
81811	1037034	США 2628886	9850 53
81812	072	США 2628964	6429 55
81813	103	Швейц. 290581	45221 54
81814	126	Англ. 688004	24692 55
81815	202	Англ. 698135	41428 55
81816	632	Швед. 138673	27843 55
81817	797	Англ. 686605	29383 54
81818	1038430	Канад. 495059	50538 54
81819	651	Австрал. 154224	43450 55
81820	799	Англ. 692073	47305 54
81821	1039011	Англ. 696679	15117 55
81822	028	США 2658869	50621 54
81823	314	США 2650916	43957 54
81824	383	Англ. 699530	22738 55
81825	436	Англ. 695915	44467 55
81826	559	Австрал. 149990	24655 54
81827	625	ФРГ 896297	47400 55
81828	667	США 2657246	47516 55
81829	718	США 2673809	37936 55
81830	888	Швейц. 287872	8355 55
81831	1040000	Англ. 695513	53276 55
81832	098	Дат. 77160	15261 55
81833	369	Англ. 710191	41934 55
81834	389	Англ. 701177	57155 55
81835	446	Австрал. 151807	38324 54
81836	692	США 2632727	17223 54
81837	723	Швейц. 288729	48994 54
81838	742	Англ. 696518	10593 55
81839	766	Англ. 692384	47333 54
81840	778	Англ. 687243	27444 55
81841	815	Англ. 695330	8357 55
81842	860	Англ. 700356	41669 55
81843	937	Канад. 501863	16843 55
81844	1041121	Австрал. 157314	27634 55
81845	220	Англ. 689761	2861 55
81846	221	Англ. 695521	38814 55
81847	223	Англ. 704388	53233 55
81848	257	Швейц. 291373 291678 291937	36853 54
81849	454	Англ. 702695	41452 55
81850	557	Дат. 75718	15482 54
81851	565	Австрал. 152967	41376 55
81852	637	Англ. 697488	15111 55
81853	668	Австрал. 150003	22824 54
81854	674	США 2667476	4627 55

Номер по РЖ Хим	Номер патента по данной стране	Страна и номер совпадающего патента		Номер и год реферата по РЖ Хим	
81855	1041702	США	2679469	27697	55
81856	792	Швед.	143030	15094	55
81857	934	Англ.	603755	56384	55
81858	1042299	Швейц.	291508	47303	54
81859	357	Англ.	695810	36092	55
81860	426	Швейц.	290892	17436	55
81861	430	Англ.	699133	57435	55
81862	731	США	2662302	47620	54
81863	867	США	2687445	43554	55
81864	961	Англ.	694681	47395	55
81865	983	США	2656333	36033	55
81866	1043431	Англ.	694076	47325	54
81867	794	Англ.	692876	42394	54
81868	1044038	ФРГ	900610	28029	55
81869	132	Англ.	700646	47391	55
81870	161	Австрал.	153695	48945	54
81871	208	Австр.	175966	50735	55
81872	300	Швейц.	288173	42209	54
81873	586	США	2657184	27473	55
81874	628	Англ.	708120	36244	55
81875	659	Швейц.	292326	15055	55
81876	812	Англ.	699376	53578	55
81877	1045251	Англ.	699210	32978	55
81878	785	Англ.	704013	47276	55
81879	850	Англ.	697136	22337	55
81880	1046126	Канад.	505638	56840	55
81881	164	Англ.	694702	38861	55
81882	368	ФРГ	883183	53664	55
81883	657	Англ.	696984	41422	55
81884	693	Швейц.	270584 } 289687 }	45541	54
81885	716	Швейц.	270584 } 289687 }	45541	54
81886	739	Франц.	1032678	30109	55
81887	803	Англ.	695760	32933	55
81888	1047081	США	2657139	33097	55
81889	404	ФРГ	888110	16797	55
81890	585	Австрал.	153902	6637	55
81891	621	Англ.	697278	33386	54
81892	1048022	ФРГ	886072	15265	55
81893	094	ФРГ	885036	40171	54
81894	099	Швейц.	290592	38929	55
81895	118	США	2677693	50211	55
81896	139	США	2645674	42298	54
81897	192	Швейц.	291501	15023	55
81898	365	США	2627461	3913	53
81899	404	США	2640904	24187	54
81900	418	ФРГ	900037	4215	55
81901	569	Канад.	492243	36028	55
81902	695	Швейц.	288955 } 288959 }	8356	55
81903	756	Англ.	707563	33592	55
81904	915	Англ.	698046	6549	55
81905	1049447	Австрал.	153846	33530	55
81906	478	ФРГ	901419 } 901540 }	47715	55
81907	483	Канад.	492242	41674	55
81908	636	Англ.	705920	44331	55
81909	1050351	ФРГ	892552	53451	55
81910	446	Англ.	686962	29781	54
81911	450	Англ.	698047	10567	55
81912	522	Австрал.	158195	57197	55
81913	567	Швейц.	291814	38670	54
81914	755	США	2665188	10510	55
81915	770	США	2687339	37736	55
81916	775	Англ.	705455	57080	55
81917	1051022	Англ.	699674	47491	55
81918	089	Англ.	713878	50428	55
81919	515	Австрал.	153646	33246	55
81920	516	Англ.	689297	25966	54
81921	1052455	Швейц.	291815	15110	55
81922	710	Англ.	707705	53351	55
81923	890	Англ.	707016	37768	55
81924	1053109	Англ.	707557	38591	55
81925	117	Англ.	707710	30123	55
81926	268	Англ.	710808	32930	55
81927	442	США	2636010	29408	54
81928	472	Англ.	710808	32930	55
81929	782	Англ.	692105	45600	54
81930	829	Англ.	686469	31164	54
81931	834	Англ.	685712	2619	55
81932	917	ФРГ	887636	12734	55
81933	947	Дат.	75565	5288	53
81934	982	Англ.	691694	47302	54
81935	1054002	Англ.	691028	22791	54
81936	080	США	2649471	38671	54
81937	094	Англ.	697940	47386	55
81938	638	Канад.	496305	38647	54
81939	835	Швейц.	290296	36870	54
81940	864	США	2651605	19823	55
81941	885	Швейц.	290299	36871	54
81942	996	Швейц.	292087	50240	50
81943	1055073	Швейц.	294338	24810	55
81944	154	Англ.	715849	32188	55
81945	199	Англ.	7035[illegible]8	27486	55
81946	455	Англ.	705738	37760	55
81947	708	Япон.	2957	49760	55
81948	810	Англ.	694204	27463	55
81949	824	Австрал.	153632	22424	55
81950	844	Англ.	695905	44468	55
81951	846	Канад.	499870	30247	55
81952	1056034	США	2661370	27382	55
81953	077	Австрал.	152153	26306	54
81954	102	Швейц.	142189	19964	55
81955	136	Швейц.	291811	8359	55
81956	806	Англ.	691618	22498	55
81957	810	Австрал.	150859	33394	54
81958	955	Англ.	709772	25424	55
81959	1057552	Англ.	714004	35125	55
81960	916	Англ.	699332	44415	55
81961	1058170	Англ.	706380	32929	55
81962	419	Англ.	709613	43482	55
81963	585	США	2654770	32865	55
81964	808	Англ.	710301	35775	55
81965	818	Швейц.	291813	6454	55
81966	822	Англ.	708972	29381	55
81967	1059786	Англ.	701414	47386	55
81968	869	США	2659714	22494	55
81969	884	США	2645628	17603	55
81970	1060443	США	2664439	27434	55
81971	769	Австрал.	150926	28073	54
81972	822	ФРГ	877669	50440	55
81973	1061606	США	2663715	22238	55
81974	639	Швейц.	293298	44420	55
81975	660	Англ.	699808	27428	55
81976	813	Австрал.	159291	44780	55
81977	1062126	Англ.	710564	51047	55
81978	521	Канад.	495543	4149	55
81979	660	ФРГ	888904	56511	55
81980	1063218	США	2650174	38793	55
81981	574	Англ.	701366	36294	55
81982	648	США	2658922	44203	55

ХИМ

Номер по РЖ Хим	Номер патента по данной стране	Страна и номер совпадающего патента		Номер и год реферата по РЖ Хим	
81983	1063710	США	2630427	20951	54
81984	730	Дат.	57683	12041	55
81985	822	Швейц.	290300	35772	55
81986	1064544	ФРГ	900212	46378	55
81987	682	США	2653163	22295	55
81988	757	Инд.	47784	12044	55
81989	789	США	2633207	21182	54
81990	1065359	Канад.	491493	41317	55
81991	422	Англ.	706441	49372	55
81992	506	Англ.	705041	56079	55
81993	532	США	2626876	5697	53
81994	535	США	2652408	15116	55
81995	599	США	2640803	33301	54
81996	614	США	2705731	52480	55
81997	716	Англ.	706045	33679	55
81998	718	Англ.	699897	32313	55
81999	719	Англ.	699897	32313	55
82000	1066012	США	2632702	17325	54
82001	020	Австрал.	151662	29705	54
82002	021	Англ.	687532	41626	55
82003	063	Англ.	711640	35774	55
82004	065	США	2635105	8318	55
82005	277	США	2658084	30015	55
82006	301	Канад.	495015	1175	55
82007	412	Англ.	708232	27630	55
82008	718	Англ.	715450	56717	55
82009	864	Австрал.	157524	29589	55
82010	1067488	США	2628963	43945	54
82011	728	ФРГ	885034	55721	55
82912	869	США	2663706	12685	38
82013	889	Канад.	491651	41321	55
82014	997	Канад.	492776	53430	55
82015	1068075	Англ.	713396	50438	55
82916	1068108	США	2662924	35670	55
82017	680	Англ.	700124	44414	55
82018	695	Швейц.	295054	41363	55
82019	1069023	США	2642449	22630	54
82020	261	Фин.	27019	4843	55
82021	413	Англ.	715376	53388	55
82022	660	Швейц.	294698	32934	55
82023	1070375	США	2659727	15119	55
82024	492	США	2668122	22594	55
82025	520	США	2656382	32896	55
82026	1071278	Австрал.	158593	41109	55
82027	608	США	2631999	9788	53
82028	750	Англ.	712219	33299	55
82029	1072319	США	2669592	17559	55
82030	431	ФРГ	911371	44413	55
82031	474	Австрал.	158545	27421	55
82032	482	Канад.	491654	38496	55
82033	507	Англ.	709690	38493	55
82034	564	Англ.	714037	45090	55
82035	614	США	2688066	50569	55
82036	1073301	Швейц.	291372	4685	55
82037	902	Швейц.	295063	47938	55
82038	1075350	США	2700641	53153	55
82039	1076126	Австрал.	157463	50779	55
82040	805	Инд.	49453	15109	55
82041	835	США	2678281	37932	55
82042	911	Англ.	702252	44142	55
82043	1080488	США	2651659	2845	55
82044	1081113	США	2666076	8280	55
82045	1082387	Канад.	507253	56444	55
82046	907	США	2669523	41968	55
82047	1084651	Австрал.	150086	56463	55
82048	1088904	Австрал.	152507	20038	55

ШВЕЙЦАРИЯ

Номер по РЖ Хим	Номер патента по данной стране	Страна и номер совпадающего патента		Номер и год реферата по РЖ Хим	
82049	286281	Дат.	77332	13285	55
82050	от286326 до286336	Франц.	1026969	38655	55
82051	359	Франц.	1029740	8351	55
82052	287583	Англ.	701039	30265	55
82053	849	США	2631100	17538	54
82054	873	Англ.	690096	22649	54
82055	876	Англ.	686568	25076	55
82056	877	Англ.	686570	7849	55
82057	288404	Англ.	694786	25240	55
82058	418	Канад.	489739	56424	55
82059	429	Англ.	688651	15436	54
82060	430	Швед.	139375	12885	55
82061	434	Австрал.	151820	19797	55
82062	725	США	2660604	15043	55
82063	730	Франц.	1026865	6460	55
82064	731	Англ.	688790	22650	54
82065	289072	Франц.	1026653	24454	54
82066	246	ФРГ	886280	25218	55
82067	685	Франц.	1023857	40462	54
82068	696	Франц.	1023307	2981	55
82069	978	Англ.	690980	1508	55
82070	993	Франц.	1024073	35117	54
82071	994	Франц.	1021204	10641	55
82072	290251	Австрал.	151379	19947	55
82073	294	Англ.	692465	19898	55
82074	305	Франц.	1026726	1290	55
82075	450	Англ.	689835	38735	54
82076	452	Англ.	699332	44415	55
82077	586	Англ.	688786	20827	54
82078	290893	Франц.	1031870	40474	54
82079	897	Англ.	692450	30697	55
82080	291211	Австрал.	152507	20038	55
82081	212	Англ.	690352	44617	55
82082	481	Англ.	695346	40455	54
82083	498	Норв.	81235	3594	53
82084	722	Англ.	692332	50714	54
82085	723	Англ.	692332	50714	54
82086	724	Англ.	692332	50714	54
82087	292034	Австрал.	150167	25157	55
82088	049	Франц.	1029032	4570	55
82089	070	США	2686106	32072	55
82090	075	США	2667482	41888	55
82091	085	США	2653926	45543	54
82092	358	Франц.	1032078	4860	55
82093	434	США	2671783	12681	55
82094	733	Англ.	708972	29381	55
82095	791	Франц.	1037411	4780	55
82096	793	Англ.	689623	25115	55
82097	812	Франц.	1032732	22713	55
82098	814	Англ.	688343	30699	55
82099	293080	Франц.	1035233	4662	55
83100	103	Австрал.	154389	24973	55
82101	129	Англ.	696622	47450	54
82102	422	Англ.	696463	28152	55
82103	700	США	2657221	17428	55
82104	294022	Англ.	692383	40477	54
82105	023	Франц.	1038719	44233	55
82106	175	Англ.	687032	8447	55
82107	177	Англ.	700757	27455	55

Номер по РЖ Хим	Номер патента по данной стране	Страна и номер совпадающего патента		Номер и год реферата по РЖ Хим	
82108	от 294230 до 294238	Англ.	710797	38579	55
82109	337	Канад.	489855	22264	55
82110	346	Франц.	1033618	39069	55
82111	513	Англ.	703091	12136	55
82112	685	Англ.	693780	12071	55
82113	900	Австрал.	153482	27575	55
82114	295047	Франц.	1028585	29999	55
82115	068	Англ.	693864	26301	54
82116	070	Англ.	687984	38790	54
82117	074	Англ.	695598	1293	55
82118	084	Франц.	1024432	54101	55
82119	244	Австрал.	153482	27575	55
82120	365	Австрал.	154084	17735	55
82121	389	Франц.	1038660	15017	55
82122	402	Англ.	699113	56895	55
82123	658	США	2653974	27424	55
82124	685	Франц.	1039811	30473	55
82125	994	Австрал.	156529	47372	55
82126	996	США	2628964	6429	55
82127	296002	Франц.	1030779	43620	54
82128	008	Англ.	701478	26825	55
82129	009	Франц.	1032470	3178	55
82130	335	Франц.	1066011	34937	55
82131	339	Англ.	692368	47235	55
82132	296346	Англ.	695826	12837	55
82133	983	Франц.	1051341	44801	55
82134	297006	Франц.	1032678	30109	55
82135	011	Англ.	688253	38677	55
82136	325	Англ.	702943	32330	55
82137	613	Австрал.	154552	4706	55
82138	615	Франц.	1032676	12680	55
82139	797	Англ.	701469	50736	55
82140	298130	Англ	691028	22791	54
82141	145	Англ.	692967	40570	54
82142	482	США	2666075	6396	55
82143	886	Франц.	1064508	44328	55
82144	299340	Англ.	708269	44393	55
82145	364	Инд.	47771	43618	55
82146	379	Швед.	142987	20037	55
82147	706	Франц.	1063325	38524	55
82148	876	Австрал.	156553	50217	55
82149	300906	Франц.	1043240	53398	55
82150	945	Англ.	692962	1172	55
82151	301411	США	2665188	10510	55
82152	414	Англ.	694076	47325	54
82153	590	Франц.	1036111	49062	54
82154	302524	Канад.	503432	44947	55
82155	533	Канад.	496476	48982	54

ШВЕЦИЯ

Номер по РЖ Хим	Номер патента по данной стране	Страна и номер совпадающего патента		Номер и год реферата по РЖ Хим	
82156	139891	Дат.	75253	1141	53
82157	972	Франц.	1026934	34758	54
82158	976	США	2660604	15043	55
82159	140004	Франц.	1034976	12888	55
82160	079	Франц.	1028585	29999	55
82161	110	США	2657984	2814	55
82162	187	ФРГ	870840	12600	55
82163	216	Англ.	692951	20970	54
82164	292	Канад.	492426	26627	55
82165	294	Канад.	491490	44250	55
82166	314	Канад.	498647	32165	55
82167	355	Швейц.	291994	798	55
82168	490	Франц.	1042419	9855	55
82169	492	США	2662854	35871	55
82170	494	США	2653154	38667	54
82171	631	Австрал.	150045	5651	53
82172	691	Канад.	494562	32863	55
82173	731	Канад.	491550	44722	55
82174	752	Австрал.	154151	36447	55
82175	809	США	2637694	29672	54
82176	893	Франц.	1032678	30109	55
82177	898	Норв.	81328	4691	55
82178	141003	США	2626941	3942	53
82179	005	Дат.	75505	15480	54
82180	006	Франц.	1024013	50731	54
82181	225	Англ.	696984	41422	55
82182	226	Англ.	692942	41453	55
82183	230	Австрал.	150894	15090	55
82184	236	Швейц.	292079	4697	55
82185	239	Австрал.	153263	35718	55
82186	318	Англ.	690978	46988	54
82187	373	Англ.	699664	41455	55
82188	511	США	2654770	32865	55
82189	666	Англ.	692450	30697	55
82190	686	Англ.	686875	50776	54
82191	688	США	2629726	44246	55
82192	141745	США	2666764	38562	55
82193	813	Дат.	75294	1198	53
82194	858	США	2656246	32835	55
82195	861	США	2657235	19960	55
82196	898	Англ.	689724	22910	54
82197	900	США	2678901	35941	55
82198	968	Швейц.	290590	10692	55
82199	971	США	2674606	44429	55
82200	976	Швейц.	290583	35723	55
82201	142003	Англ.	685973	24501	54
82202	084	Австрал.	155147	17372	55
82203	085	Англ.	700720	38557	55
82204	475	США	2628885	4051	53
82205	477	Франц.	1032078	4860	55
82206	481	Англ.	690261	47076	54
82207	630	Канад.	493498	47538	54
82208	856	Франц.	1029032	4570	55
82209	143028	Дат.	75550	41532	55
82210	138	США	2666064	35713	55
82211	209	США	2658032	24242	55
82212	241	Канад.	503146	27370	55
82213	267	Франц.	1048508	56971	55
82214	343	Австр.	174570	20621	54
82215	469	США	2629683	11691	54
82216	535	ФРГ	887141	50960	55
82217	698	Канад.	497307	57433	55
82218	797	США	2667483	33375	55
82219	843	Англ.	698367	16862	55
82220	851	Англ.	697827	33087	54
82221	885	Австрал.	150481	24092	54
82222	890	США	2653939	47348	54
82223	971	Дат.	75565	5288	53
82224	144021	Франц.	1032678	30109	55
82225	023	Австрал.	151522	30206	55
82226	024	Швейц.	293298	44420	55
82227	055	Швейц.	290595	50355	54

Номер по РЖ Хим	Номер патента по данной стране	Страна и номер совпадающего патента		Номер и год реферата по РЖ Хим	
82228	144084	Австрал.	154116	6727	55
82229	090	США	2650930	44435	55
82230	288	Франц.	1026934	34758	54
82231	289	Дат.	76642	4100	55
82232	381	Дат.	77036	15583	55
82233	496	Швейц.	290898	12823	55
82234	628	ФРГ	895686	43644	54
82235	145129	Швейц.	288090	12135	55
82236	181	Канад.	498230	53323	55
82237	372	Австрал.	152495	36161	55
82238	387	США	2637730	42276	54
82239	492	Канад.	490242	48648	54
82240	572	Австрал.	156125	21752	55
82241	614	Фин.	26921	37969	55
82242	670	Англ.	696463	28152	55
82243	788	США	2662868	25018	55
82244	813	Англ.	711404	36208	55
82245	835	Англ.	697713	41509	55
82246	883	Англ.	688766	34744	54
82247	937	Англ.	687529	43600	54
82248	966	Англ.	703091	12136	55
82249	146036	США	2672458	25129	55
82250	101	США	2678914	20453	55
82251	113	Швед.	142189	19964	55
82252	445	ФРГ	876335	41862	54
82253	452	ФРГ	900037	4215	55
82254	469	США	2644009	56401	55
82255	522	Норв.	84107	34994	55
82256	556	Англ.	702943	32330	55
82257	570	Дат.	77596	48079	55
82258	756	США	2665210	47914	55
82259	788	Франц.	1062689	41946	54
82260	796	Франц.	1038495	43457	55
82261	830	Канад.	499856	19977	55
82262	831	Австрал.	152220	6524	55
82263	846	Швед.	291788	22587	55
82264	904	ФРГ	906214	44384	55
82265	909	Англ.	690355	50315	55
82266	939	Франц.	1030779	43620	54
82267	147049	Канад.	496462	30236	55
82268	081	США	2653882	15532	55
82269	270	Австрал.	154425	27726	55
82270	275	Англ.	709854	26736	55
82271	332	Англ.	686384	50590	54
82272	147363	Швейц.	289706	29424	55
82273	503	Австрал.	151592 151593	29403	54
82274	505	США	2658067	52490	55
82275	580	Австрал.	153482	27575	55
82276	594	США	2662032	38893	55
82277	621	Австрал.	153128	35017	55
82278	672	США	2654755	35741	55
82279	757	Дат.	78480	32143	55
82280	783	Австрал.	158777	39230	55
82281	875	США	2687408	50506	55
82282	944	Франц.	1030180	30076	55
82283	946	Англ.	699821	41505	55
82284	947	США	2686788	53307	55
82285	967	США	2662022	2584	55
82286	997	Дат.	78320	34997	55
82287	148043	США	2687434	30073	55
82288	161	Австрал.	153902	6637	55
82289	172	Англ.	695532	10595	55
82290	189	США	2657140	53455	55
82291	205	Франц.	1067538	55853	55
82292	220	Англ.	705738	37760	55
82293	248	Австрал.	156466	39234	55
82294	249	Австрал.	156466	39234	55
82295	250	Франц.	1052176	44823	55
82296	346	Англ.	712129	50518	55
82297	614	Франц.	1058067	38725	55
82298	773	Англ.	695826	12837	55
82299	774	Англ.	695598	1293	55
82300	903	Инд.	47327	10505	55
82301	967	ФРГ	893010	56684	55
82302	990	Англ.	709174	45097	55
82303	149190	Англ.	715468	56286	55
82304	196	ФРГ	888110	16797	55
82305	220	Франц.	106570	41890	55
82306	274	Англ.	710441	53399	55
82307	471	Франц.	1064989	44223	55
82308	546	Франц.	1030630	12642	55
82309	583	Швейц.	290367	35362	55
82310	587	Канад.	496649	24195	55
82311	641	Франц.	1037358	45528	54
82312	658	Австрал.	159471	30055	55
82313	150082	Англ.	695084	12615	55
82314	108	Англ.	708232	27630	55

ЯПОНИЯ (1953 г.)

82315	1088	Англ.	686757	41620	55
82316	1283	США	2658079	32872	55

НОВЫЕ КНИГИ, ПОСТУПИВШИЕ В РЕДАКЦИЮ

Труды III Международного симпозиума по химии цемента (Proceedings of the 3rd International symposium on the chemistry of cement. London, 1952. London, Cement and Concrete Assoc., 1954, 870 pp., ill.) (англ.)

Приведены доклады по вопросам химии цемента на состоявшемся в 1952 г. в Лондоне симпозиуме, в котором принимали участие химики-технологи, работающие в области строительства и вяжущих материалов.

Большое внимание было уделено структуре клинкерных минералов, процессам гидратации цементов в зависимости от их минералогического состава и условий твердения.

Приведены данные по результатам исследований реакций в твердеющих системах при помощи электронной микроскопии, рентгенографии и петрографического анализа.

Рассматривались вопросы коррозии цементов в различных агрессивных средах, в частности в растворах сернокислых солей.

Обсуждались также вопросы применения различных цементов в строительстве и в производстве строительных деталей и конструкций. А. П.

Успехи ядерной энергетики. Серия VI. Биологические науки. Том I. Ред. Бьюэр, Курсаже, Лаутит (Prcgress in nuclear energu. Series III. Biological Sciences. Vol. 1. Eds Bugher J. C., Coursaget J., Loutit J. P., London, Pergamon Press Ltd, 1956, 205 pp., ill., 50 sh.) (англ.)

Сборник статей по вопросам биологического действия радиаций (канцерогенное действие, влияние на половые железы) и использования радиоактивных изотопов в агробиологии, биохимии растений и животных. Л. Б.

XUM

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

А

Аблов А. В. 77850
Абрамов М. И. 77904
Абрамова В. Ф. 77864
Абрикосова И. И. 77753
Аброськина С. А. 80175
Абэ 77422
Абэ К. 78653 П
Авалиани А. Ш. 78738, 78740
Авгуль В. Т. 78591
Агафонов А. В. 79050
Агеев И. К. 79752
Агладзе Р. И. 78707, 78738, 78740
Адамчик К. А. 78888 К
Азбель М. Я. 77447
Александров А. Т. 78545
Александров Г. П. 78437
Алексанова В. Ф. 79831
Алибекова Ф. М. 77252 Д
Алимарин И. П. 78424, 78446
Алимов Р. З. 80306
Амано 77452
Анашкина Н. П. 78425
Ангелов И. И. 77827, 77835
Андо 80112
Андриевский А. И. 77425
Анисонян А. А. 79072
Ано 79917
Антипин Л. Н. 77856
Антонова И. Н. 77583
Аншелес О. М. 77461
Аоги Е. 20201 П
Арбузов А. Е. 78190
Арбузова И. А. 78080
Аритоми 79543
Арсенијевић С. Р. 77243
Архангельский Н. А. 79335
Арьев А. М. 78328
Асахара 78333
Асратян Г. С. 77771
Атрощенко В. И. 77183, 77191
Афанасьева Л. П. 78456
Аэров М. Э. 77559, 80326

Б

Баба 78106
Баба 78242
Баба 78634
Бабачев Н. 79825
Бабин П. Н. 78838
Бабичев Ф. С. 77195
Бабко А. К. 78488
Баженова А. В. 78155
Баландин А. А. 77640
Балах И. К. 78840
Бан 78184
Бао Гуан-ди 79297
Баранов Т. М. 78823
Баранова А. Б. 80267
Барский Ю. П. 78580
Бартенев Е. Н. 79992
Барышникова М. Н. 78569
Басин Г. Л. 78604
Басс З. М. 79108
Батуев М. И. 77167
Бахвалов В. М. 79459
Бахман В. И. 77930
Бацанов С. С. 77407, 77408
Баюла А. Г. 78970
Белавская Ю. И. 78432
Белов Н. В. 77341, 77342
Белова О. И. 77922, 77923
Берг Л. Г. 77546, 77550 78577, 78578
Бергман А. Г. 77556
Бережной А. С. 78846
Березницкая Е. Г. 78511
Берлин А. М. 78085
Блешинский С. В. 77864
Блох З. Ш. 80380
Боброва М. И. 78545
Богданов Н. Ф. 79052
Бокий Г. Б. 77358
Большухин А. И. 78079
Бонч-Бруевич В. Л. 77426
Бордун Н. Ф. 80401
Борзова Л. Д. 78500, 78950
Бороздина М. С. 78723
Борышская Е. 78759
Боярская Р. К. 77809
Брегер И. А. 77906
Бродский А. И. 77597
Бродянский В. М. 78942
Броуде В. Г. 80295
Буданова Л. М. 78447
Бухман А. С. 80336
Бхатнагар Д. В. 77824
Бык С. Ш. 77559

В

Вайнберг В. М. 80117
Вайнштейн Б. К. 77345
Вайнштейн Ю. И. 78540
Вакано 77646
Вакано 77754
Ванаг Г. Я. 78514
Вартанян А. Г. 77196
Вартанян К. Т. 78758
Васенко Е. Н. 77307
Васильев Ф. Ф. 78941
Вата Д. 80279 П
Вата С. 79179
Ватанабэ 78634
Ватанабэ И. 78652 П, 80285 П
Веденеев В. И. 77582
Веденеева Н. Е. 78504
Векслер В. И. 78107
Великая Е. И. 79941
Верещинская В. А. 78723
Веселова З. И. 78847
Веселовский В. И. 77715
Виденов Н. 78635
Визгерт Р. В. 77961
Викторов А. М. 78889 К
Вилкова Т. Ф. 80266
Вильборг С. С. 78462
Винер Л. Р. 77864
Винник М. И. 77829
Воеводский В. В. 77582
Воинова Н. В. 79965
Волженский А. В. 78886 К
Волина И. А. 77695
Волкова Л. И. 77645
Волынский Н. П. 79080
Волькенштейн М. В. 78266
Вольнова В. А. 78579
Вольпин М. Е. 78091
Воробейчиков В. А. 78376
Выстрчил А. 77746
Выщепан А. Г. 80134 К
Вячеславов П. М. 78718

Г

Габович М. О. 79875
Габриэльянц М. А. 80113
Гайлевский Л. И. 79786
Галабутская Е. А. 78890 К
Галанець З. Г. 77828
Галдина Н. М. 78833
Гальперн Г. Д. 79031
Гамбарян Н. П. 78087
Ганаго Л. И. 78544
Ганелина С. Г. 77550, 78578
Ганз С. Н. 78623, 80298
Гарифьянов Н. С. 77442
Гармашова Л. И. 77812
Геллер Б. Э. 79789
Геллер З. И. 79037
Герасимов М. А. 79973
Герасимова В. А. 78474
Герцрикен С. Д. 77343
Гибало И. М. 78446
Гиндин Л. Г. 77611
Гладков А. В. 77490
Глазовская М. А. 77875
Глушенкова А. И. 79852
Глушков Л. А. 80456
Гневушев М. А. 77463
Гон 78110
Голик А. З. 77560
Головацький М. Т. 77154
Головин Е. Т. 78146, 78147
Гольденберг С. А. 77627
Гольдфарб Я. Л. 77313, 78092
Горбачев С. В. 77544
Гороховский Ю. Н. 79459
Горшенина Т. В. 79076
Гостева М. И. 77430
Грабецкий А. А. 77234
Грандберг И. И. 78115
Грацианская З. И. 77667 Д
Грдзелишвили 78707
Григорьев С. М. 79095
Гринберг И. В. 78890 К
Губанов В. П. 78588
Гуркина К. М. 78430
Гусев В. С. 79828
Гусев С. И. 78421

Д

Данчев В. И. 77891
Данюшевский Я. Л. 77313
Дворжак Ю. 77759
Делімарський Ю. К. 77134
Денисов П. В. 77922, 77923
Дерягин Б. В. 77753
Джанполадян Л. М. 79915
Джонс А. Р. 80357 П
Джуварлы Ч. М. 79032
Дзидерьева И. П. 77713
Дианов-Клоков В. И. 78476
Диванян Н. М. 78105
Димитрова Л. 78635
Дисмьюк С. Е. 80428
Дмитриева Н. А. 77563
Добкина Б. М. 78435
Добронравов Ф. Н. 79889
Довлатян В. В. 78105
Домановский Б. Ф. 80132 К
Домбровская Т. Н. 78576
Домбровский Я. 78155
Дональдсон Е. Е. 78573
Доу Го-жень 80293
Драпкина Д. А. 78434
Дридзе С. М. 79682
Дробанцева Н. Т. 78722
Дрогайцева А. М. 79831
Дроздов В. А. 78462
Дружинин И. Г. 77864, 77922, 77923, 78972
Дуброво С. К. 78777
Дубровская Р. 80075
Дунина А. А. 77430
Душкина В. Г. 79655
Дьюл М. 77906
Дяковская Ц. 78632
Дятлова Н. М. 78540

Е

Егоров А. Г. 78079
Егоров М. М. 77773
Егорова Н. И. 79682
Елченко С. И. 79820
Елшин Н. Н. 80381

XUM

Ельяшевич М. Г. 78971
Емченко М. П. 78856
Еременко Р. К. 77597
Ермилов П. И. 80439
Ершов Б. П. 78543
Ершов В. В. 78166
Есенберлин Р. Е. 78943
Ефремова В. Н. 78080

Ж

Жаворонков Н. М. 80330
Жарский А. М. 79822, 79851
Жданов В. А. 77397
Железовская М. 78783
Жеребов Л. П. 79778
Жигарев Г. А. 78482
Жихаревич С. А. 78830
Журавлев В. А. 77425

З

Заблоцкая В. Л. 78457
Заваров Г. В. 78482
Зазирная М. В. 79942
Зазулина З. А. 79780
Залманзон Э. С. 77909
Залманзон Я. С. 79330
Замятина З. П. 79027
Занько А. А. 78386
Заринский В. А. 78543
Зарипов М. М. 77443
Заславский А. И. 77344
Затворницкий А. С. 79844
Захаров В. Г. 78942
Захарова А. И. 78069
Захаров-Нарциссов О. И. 77852
Зворыкина В. К. 78093
Згонник Н. П. 78849
Зеленская М. Г. 78534
Зелтынь В. М. 79336
Зманов Р. Х. 78501
Золотарева О. В. 78401
Зотова С. В. 78091
Зрелов В. Н. 79075
Зубаков С. М. 78840
Зубов В. Г. 77398
Зульфугаров З. Г. 77643
Зырина Л. В. 77750

И

Ибрагимова М. Б. 78092
Иван 79691 К
Ивакура 77200
Иваненко Л. К. 78448
Иванишко С. А. 80215
Иванов В. В. 77913
Иванов В. И. 77785
Иванов Д. Н. 78419
Иванов И. Д. 79984
Иванова З. М. 79063
Иванова Н. Н. 77902
Ивао 78241
Ивасаки И. 80278 П
Ивницкая Р. Б. 78580
Игнатов Н. Н. 78823
Игонин Л. А. 78325
Идэ 78164
Идэ Х. 80200 П
Иевиньш А. Ф. 77339, 79745
Иззад-Дин Фаррад 78685
Иида 78165
Икэгами 80072
Икэмура К. 80274 П
Ильина Г. Д. 78069
Иман 77679
Имото 78282, 78292, 78329, 78330—78332, 78334, 78357
Инагаки 78222
Ино 80394
Иноки С. 80273
Иноуэ 79556
Иноуэ Т. 78915 П
Ионэда 78184
Иосики Б. 78939 П
Ирисака Е. 78748 П
Иродов М. В. 79838
Исаченко Л. М. 78963
Исида 78631
Исимура А. 78653 П
Исицука Х. 78650 П
Итикава 78170
Ито 78530
Ито Т. 78658 П

Й

Йокои 78136
Йокотэ 78164
Йокояма 80115
Йосида 77218
Йосида 78008
Йосида 78173
Йосида 79556
Йосимура 78402

К

Кавабата 78520
Каван 78170
Каван Н. 80200 П
Кавано 78520
Кавасуги 79077
Кавата 80116
Каганов И. Н. 79882
Каданер Л. И. 77709, 77710
Кадоваки 78117
Кадыров В. 77922—77924
Казавчинский Я. З. 77510
Казаков Е. И. 77547, 78985
Какэми 78241
Калачева А. В. 78542
Калмыков К. Ф. 77166
Кальнина Е. Р. 78401
Каминкэ 78760
Каминский В. К. 78832
Канадзава 78631
Кананива 78111
Канер Э. А. 77447
Канторович Б. В. 79093
Канэко 78289
Каплан Б. Я. 78419
Капустинский А. Ф. 77278
Карабанов Н. Т. 78482
Каравацкая В. А. 77665
Каранович Г. Г. 78428
Караулова Е. Н. 79079
Каргин В. А. 78324, 78325
Карлышев Б. Н. 78838
Картужанский А. Л. 77663
Карымова А. И. 78401
Касаткин А. Г. 80348 К
Касимова С. 77904
Касимура 79568
Касэ 79510
Катаока 78242
Като 77476
Като 78173
Като 78492
Като С. 78916 П
Катхе О. И. 77510
Каурковский В. И. 77548, 77549
Кац Б. А. 79852
Каштанов Л. И. 77141
Каштанова М. Я. 77141
Кейер Н. П. 77635
Келер Э. К. 78847
Киба 78473
Ким Гиль Хон 78607 Д
Кимура Э. 78619 П
Киносита 78101
Киреев П. С. 77283
Кирияма 78334
Кирияма 80109
Кирюшкин Д. М. 77241
Кислова А. И. 77556
Китайгородский М. М. 79656
Китакава Я. 78653 П
Китамура 78289
Клейнер К. Е. 78488
Клименков В. С. 79777
Климов Б. К. 77547
Климова В. А. 78511
Климова Н. В. 79032
Клочко М. А. 77694
Клюева Т. К. 79488
Клячко Ю. А. 78368
Кнорре Д. Г. 77600
Кнунянц И. Л. 78087
Князев Г. А. 77852
Кобаяси 78164
Кобаяси 78484
Кобаяси 78549
Кобаяси 80376
Кобылянская Т. В. 78545
Коваки 78241
Ковалев И. А. 78410
Коварский В. А. 77404
Ковригина Г. И. 79682
Когава А. 80284 П
Когава К. 80284 П
Коган А. И. 79656
Коган И. Б. 78406
Кодзима 78011
Козарев Х. 78632
Козин Н. И. 79488
Козлов В. А. 77648 Д
Козловский М. Т. 78418 К
Козырев Б. М. 77442
Коидзуми 77571
Койкэ 78165
Колбановский Ю. А. 79011
Колесников Н. Н. 77262
Колобова К. К. 78474
Комаки 78858
Комаров Ф. П. 79747
Комарь Н. П. 78477
Комлев О. И. 77741, 77828
Кондо 77646
Кондо 78242
Кондо 78870
Кондратьев Г. М. 80386
Кониси 78110
Коно 78489
Кононов Н. Ф. 79724
Коноров А. В. 77165
Коноров П. П. 77431
Копыленко С. Д. 79851
Коренева В. В. 78424
Коренман И. М. 78569
Королёв Ф. А. 77286
Корчемкин Ф. И. 79778
Коршун М. О. 78511
Косевич А. М. 77446
Кост А. Н. 78085, 78115, 78149, 78166
Котакэ 78057
Котина В. Е. 79777
Котова И. П. 78314
Кочетков Н. К. 78155
Кошелева Г. Н. 78389
Кошкин Д. И. 78543
Коштоянц Х. С. 77166
Кравцов В. А. 77264
Красильников В. М. 79752
Красильников К. Г. 77773
Красинцева В. В. 77915
Красницкая К. М. 80089
Красулин Н. А. 78325
Кренцель Б. А. 79072
Кретинин С. А. 80175
Крешков А. П. 78462, 78516
Кривоглаз М. А. 77427
Крупаткин И. Л. 77551
Крушель Л. Е. 78830
Крылов В. Н. 78991
Крылова А. В. 77643
Кубокава 78008
Кубота 78058
Кубота 78061
Кубота Ц. 80193 П
Кувабара 78165
Кувата 79549
Кудачков И. А. 80377
Кудрявцев Б. Б. 77562
Кудрявцев Р. В. 77955
Кудрявцева Н. В. 77397
Кузнецов В. И. 78434, 78447
Кузнецов М. П. 78508
Кузьмин В. А. 77583
Кузьмин Л. Л. 78706
Кулаков Н. К. 78978
Кульберг Л. М. 78500, 78950
Кумада 78329
Кумов В. И. 78421
Куплетская Н. Б. 78513
Куринева 80072
Куркова Н. С. 79114 Д
Курсанов Д. Н. 77955
Кусаков М. М. 77760
Кустов Б. И. 78978
Кустова Л. И. 80089
Кусуда 78106
Куцев В. С. 78600
Кучеренко Ф. Т. 79990
Кучерук В. В. 80443
Кушнерик Н. И. 78832

Л

Лавровский К. П. 79011
Ладыженский Н. Р. 78890 К
Лазарев Н. М. 79996 К
Лангер Н. А. 80220
Лапидус Э. С. 78486
Ларенков А. П. 78832
Ласточкин Я. Л. 77767
Латухова А. Г. 78401
Левин С. А. 78996 Д
Левина Р. С. 78768
Левина С. Д. 77901
Ледикотт Г. В. 78443
Леншина Н. Я. 77785
Лепинь Л. 80216
Либерман С. 79826
Линецкий В. Ф. 78890 К
Липовская К. С. 79062
Литвин О. Б. 79166
Литвиненко А. У. 77905
Лифшиц И. М. 77446
Лицарев М. А. 77889
Ли Шоу-чжэнь 78192
Лобеев М. В. 79050
Лозгачев П. М. 79034
Лосев И. П. 79058
Лосев Л. Л. 77714
Лукач Ю. Е. 80308
Лукевиц Э. Я. 78514
Луковников А. Ф. 77570, 78532
Лукьяница В. Г. 79031
Лукьянов Ф. Н. 80452
Луценко В. И. 78758
Луцкий А. Е. 77153, 77191, 77479
Луцковская Н. Л. 77547
Лысянский В. М. 79876
Лээтс К. В. 78067
Любушкина З. С. 79831

М

Магдамов С. 79852
Мада Е. 78936 П
Маки 77728
Макушенко В. М. 78588
Малаховский В. Ф. 77897
Малашенко Л. П. 78985, 78986
Малин К. М. 80336
Маль С. С. 78998 Д
Мальман Х. А. 78443
Мальцев П. М. 79941, 79942
Малюсов В. А. 80330
Манелис Г. Б. 77829
Марголин И. Л. 79460
Марков Б. Ф. 77698
Маркова Л. В. 78488
Мартынченко И. У. 78477
Марьяновская К. Ю. 78077

Масик А. Х. 77709, 77710
Маслов В. А. 79912
Масько В. А. 77251 Д
Матвеева А. Н. 78545
Матвеевский Р. М. 79102
Матида Д. 80201 П
Матросова Т. В. 78447
Матысина З. А. 77427
Матюхин Г. С. 80443
Махлис А. И. 78588
Махо Г. 78937 П
Махова Г. С. 79727
Мацуда 77790
Мацуда М. 80274 П
Мацуи 78089
Мацумото К. 78939 П
Мацумото Т. 79226
Мацуо 77731
Мацуо 78454
Мацура 78106
Мацуура 79916
Маэда 78183
Медведева З. С. 77711
Мединец Б. М. 79844
Медников Ф. А. 79727
Медовар Б. И. 80220
Меленицкая Л. И. 77760
Мелконян Л. Г. 77673
Мельман М. Е. 80134 К
Мельниченко Л. Г. 77152
Мельтцер Л. Б. 78575
Мещеряков А. М. 78481
Мидзоба Ё. 80274 П
Мидзуно 78551
Мидзуно 78872
Миессеров К. Г. 78505
Милбергер Э. С. 80357 П
Минакова Т. Ф. 80106
Миноура 78334
Миронов С. И. 77907, 79009
Миропольский Л. М. 77888
Мисаки Т. 78619 П
Мискинджьян С. П. 77695
Мискинова Т. А. 77611
Миура 77754
Михайлу Н. Г. 79831
Михальчиков Н. 78807
Михантьев Б. И. 79169
Михеев А. П. 78987
Мишина В. Н. 79852
Миядзаки 77653
Миясима М. 78747 П
Мнджоян А. Л. 78105
Мнджоян Е. Л. 79915
Мовсумзаде М. М. 78020, 78022
Могилевский Е. М. 79784, 79787
Могильный Е. А. 79883
Молдавер Т. И. 78721, 80267
Молдованская И. 79984
Молчанов И. В. 79845
Монев Г. 78635
Морачевский Ю. В. 77142, 78506
Морита 77488
Морковкин К. Н. 77914
Мошкина Р. И. 77583
Мукаи 79829
Мураками 78222
Мурасаки 77790
Мурашов Г. М. 78069
Муто 78470
Мухина Л. С. 78302
Мюрти Т. К. С. 77824

Н

Нагава 78247
Наган 78397
Наган 78631
Наган 78634
Нагамацу 77788
Нагасава Ф. 79226 П
Наденский Б. П. 78416 К
Назаров И. Н. 78146, 78147
Накагава 77936, 78059
Накадзава 78106
Накадзава Т. 80193 П
Накадзима М. 79179
Накамура 77728
Накамура Х. 80274 П
Накано 78409
Накахара 77838
Налбандян А. Б. 77583
Нарбутт К. И. 78556
Науменко П. В. 79856
Нахманович М. И. 78209
Недзу 78454
Нейман М. Б. 77570, 77583
Нейман О. В. 77812
Некрасов А. С. 79079
Некрасов Л. И. 77826
Некрич М. И. 77183
Неронов Н. П. 80345
Несмеянов А. Н. 78155
Неуймин Г. Г. 77197
Нечаева Е. А. 78486
Нешумова А. М. 78516
Никитин В. И. 78076
Никитская В. А. 78508
Никки 77732
Николинский П. Д. 79516, 79517
Никольская Т. Л. 77554
Никольский М. И. 80132 К
Нисида 79506
Нисихара 80394
Нитто 78306
Ниязов А. 79027
Новачок А. И. 78508
Новикова Е. Н. 78355
Новикова Т. М. 79851
Новосильцев Н. С. 78328
Нодзиро 79917
Номидзо 78492
Номура 80059
Нушев И. Х. 79913
Нюхольм Р. С. 77821

О

Обуиэ Е. 80197 П
Овчинников М. П. 79879
Ода 77790
Ода 78062
Ода 78173
Ода 79162—79164
Ода 79295
Ода 79556
Ода 79573
Одзава Е. 80193 П
Одинцов В. И. 77286
Одинцов П. Н. 79728
Ожигов Е. П. 78448, 78496
Оива 78357
Окава 78165
Окада 78185
Окадзаки 78333
Окамото Г. 78117
Окамото К. 78117, 78118
Окамото Х. 78748 П
Оки М. 79179
Олейник Б. Н. 78856
Онага Ю. 80285 П
Ордина З. Г. 80245
Орищенко А. В. 77560
Ормонт Б. Ф. 78600
Осава 77679
Осипов Н. В. 79972
Остроумова Н. М. 78718
Ота 77541
Охара 78397
Охаши 78473
Охотин М. В. 78768
Оцу 78282
Оцу 78292
Оцу 78330
Ошис З. 80216
Ощаповский В. В. 78386, 78463

П

Павлов И. Н. 77920
Панасюк В. И. 78883 К
Паничкин С. Е. 78823
Панкова Ф. И. 80106
Панкратов Д. И. 78832
Панов В. В. 79007
Парканьи К. 77746
Паркер Г. В. 80428
Пароло Л. В. 79838
Пасовская Г. Б. 78475
Певзнер К. С. 78452
Пейве Я. В. 77902
Перельман Я. М. 78522
Петренко Л. П. 78086
Петров А. А. 78067
Петров А. Д. 78064
Петровская Е. А. 80089
Петровский Ю. В. 77524
Пигузова Л. И. 79044
Пинчук Н. Х. 78506
Платэ А. Ф. 78091
Плиев Т. Н. 77664 Д
Плисов А. К. 79834
Плоткина С. А. 78080
Плят Ш. Н. 78849
Погонкина Н. И. 79823
Подольский М. А. 79063
Пожогина П. М. 80111
Познанская В. С. 78976
Покровская В. Л. 78543
Покровский Е. И. 78314
Полосин В. С. 77233
Полуэктова Е. Ф. 78893 Д
Польский С. М. 80407 К
Поляков Е. С. 80132 К
Пономарев А. А. 77640
Пономарев Ф. Г. 78075
Попмаринов П. 80049
Попов В. Д. 79891
Попов М. А. 78465
Попов М. С. 77850
Порай-Кошиц Б. А. 78077
Поройко И. В. 77506
Портнов А. И. 78449
Портной Р. И. 78942
Порфирьев В. Б. 78890 К
Постникова Н. 79104
Посыпайко В. И. 77556
Потапенков В. М. 79015
Преображенский А. И. 79728
Привалова Г. К. 77397
Прокопчикас А. Ю. 77833
Проскурнин М. А. 77666 Д
Прянишников В. П. 78882 К
Пурмаль А. П. 77825
Пусеп А. О. 80403
Путилова И. Н. 77611
Пухликова Р. В. 78987
Пчелин В. А. 80177 К
Пшенников Н. В. 80132 К
Пятницкая Г. Н. 77827

Р

Рабинович И. Б. 77715
Равикович С. Д. 77560
Разумова Н. А. 78190
Рамонайте С. 78509 Д
Рассонская И. С. 78578
Ратникова К. И. 79655
Рафиенко М. А. 78448
Рахимов Х. Р. 77566
Репенко К. Н. 78841
Ретнев В. М. 80420
Реформатская Е. А. 78091
Рёш В. К. 78573
Решетникова Е. В. 77903
Ржехин В. П. 79823
Ривкин С. Л. 80324
Ринг Ф. 80428
Робев С. 78108
Рогачев Д. Л. 77344
Рогинский С. З. 77635
Рогов И. А. 80091
Роговин З. А. 79780
Рогожин С. В. 79775
Родионов В. М. 78093
Родионова К. Ф. 77909
Родкевич С. Д. 77751
Розенберг М. С. 80403
Розиноер И. М. 77932 Д
Розовская Н. Г. 77768
Романов П. Р. 78811
Романова Т. Е. 79822
Рыбников В. А. 78757
Рысь Н. 78801
Рябова Р. С. 77829
Рябченков А. В. 80219
Рязанцев М. Д. 79178 Д

С

Сава 78183
Савамура 80394
Савараги 80394
Сагадакова В. 77924
Сазонова И. С. 77635
Сайто 77476
Сайто 77790
Сайто 80188
Сакаи 77788
Сакаи 78251
Сакикава 79077
Сакураи 77646
Самитов Ю. Ю. 79076
Самусь Н. М. 77850
Самэдзима 78241
Сано 77818
Сапир А. Д. 78472
Саранчук Л. 79104
Саруно 79916, 79917
Саруя 80112
Сасаки 79916
Сатакэ 77778, 77779
Сато 77567
Сато 78489
Сато 79077
Сато С. 78938 П
Сато Т. 78619 П
Сацука 78409
Сварничевский Л. Б. 78890 К
Свентославский В. 77528
Северин Е. С. 78155
Сендова Р. 77904
Селезнев К. А. 78417 К
Семенидо Е. Г. 79100
Сёно 78098
Сенягин Ю. 80397
Сергеев Г. Б. 77579
Сергеева В. Н. 79745
Сибанума 80255
Сига А. 78932 П
Сидельниковская Ф. П. 78534
Сидоров В. Г. 79015
Силвермэн Л. 80444
Симада 78858
Симидзу 78247
Симидзу 80109
Симон В. 78442
Симосэ 77475
Синагава 77731
Синагава 78454
Сингаки 78089
Синдо 77646
Синельников К. Д. 77403
Синра 78492
Синявский В. В. 78614
Сионоя 77452
Сиракава 78184
Сирбиладзе А. Л. 79914
Сирота А. М. 80324
Скоробогатов Б. С. 77403
Скороходов И. И. 77826
Скрамтаев Б. Г. 78875
Скробанский Г. Г. 80134 К
Славнова Е. Н. 77453
Славянова Л. В. 77914
Смирнов А. А. 77427
Смирнов В. И. 77179
Смирнов Р. Н. 78967, 79058
Смит В. А. 78149
Соги Р. 80283 П

Соголова Т. И. 78324
Соколов Н. М. 77178
Соколова Л. А. 78545
Соколова М. Н. 77907
Солдак Ю. В. 79061
Соломин Н. В. 78833
Соломко В. П. 77560
Солтан С. Г. 79842
Сорокин А. Ф. 80310
Сорокин Я. З. 79786
Соснина А. С. 79078
Соченова З. И. 79943
Сояма 79528
Сперанский В. А. 78066
Спивак Г. В. 78576
Старик И. Е. 77768
Степанов Ф. Н. 78084
Стефанов С. 79553
Страхов Н. М. 77909
Стрельникова В. А. 77919
Стрельцова С. Г. 78054 **Д**
Стрепихеев А. А. 79795
Стюнкель Т. Б. 78493
Сугахара Ю. 80193 **П**
Судаков В. М. 79838
Судзуки 77653
Судзуки 78164, 78165
Судзуки 78247
Судзуки 78489
Судзуки С. 78934 **П**, 78935 **П**
Судо 77892
Сунто 77388
Сулимов А. Д. 79050
Сунагава 78185
Суражский Д. Я. 77882
Суртай В. Т. 77864
Суслов Б. Н. 77562
Сыдыков Ж. 77919
Сысоев Е. А. 77773
Сыч Е. Д. 77192
Сэдзаки 77728
Сэйяма 77788
Сэки 78306
Сэкимото 80255
Сэкинэ 77743
Сэно 78251
Сэто 78097
Сявцилло С. В. 78516

Т

Табата 78530
Тавара Н. 80273
Тадокоро 78306
Такабаяси 78089
Такабаяси 78868
Такаги 78473
Такаги Э. 79226 **П**
Такаи 78136
Такахаси 78098
Такахаси 78116
Такахаси 78210, 78211
Такахаси 80116
Такахаяси 78168
Такэда 78862
Такэда 78871
Такэй 80116
Такэмото 78222
Такэно 77396
Такэо 77541
Такэтацу 77822
Такэути 77754
Тамура 78183
Танабэ 78187
Танака 77733
Танака 78170
Танака 78760
Танака 80072
Танакадатэ 78165
Тананаев И. В. 78373
Тананаев Н. А. 78544
Тананайко Ю. М. 80309
Тани 79549
Танида 78183
Танидзаки 78136
Танцырев Г. Д. 77829
Тарасова А. В. 79169
Тарновский Н. Н. 77751
Тархова Т. Н. 77341, 77342
Таскаев Н. Д. 78972
Татевский В. М. 77294
Твердохлебов Л. С. 79882
Тейтельбаум Б. Я. 78578
Телишевский Б. 80090
Терентьев А. П. 78085, 78149, 78513
Терешин Б. Н. 79885, 79890
Терпиловский Я. 77515
Тесленко Г. И. 79851
Тжебятовский В. 77515
Тимошенко Н. Е. 77713
Титов Н. Г. 78967
Тихонов В. 78759
Тихонова В. С. 78437
Товбин А. В. 77707
Товбин И. М. 79824
Товбин М. В. 77707, 77755
Токштейн А. 77759
Томита 78244
Томсон Е. Г. 79834
Топчибашева В. Н. 79795
Топчиев А. В. 78038, 79008
Топчиева К. В. 77643
Торочешников Н. С. 78942
Тояма 78008
Тояма 80112
Трамм Р. С. 78452
Троицкий А. В. 78788
Тромбчинский В. 77528
Туркельтауб Н. М. 78401
Турьян Я. И. 77738
Тэплин Д. В. 78572
Тэракава 78119
Тэхт В. П. 78560
Тюльпанова Т. Н. 79727

У

Укита 78336
Ульянов А. И. 78373
Умник Н. Н. 80326, 80330
Уода 78136
Урусибара Йо 79179
Уставщиков Б. Ф. 78065, 78066
Утияма 80115
Уткин В. К. 80266
Уэсима 78760
Уэхара Я. 80197 **П**

Ф

Фаерштейн М. Г. 77226
Файнберг Е. Е. 79824
Файнерман И. Д. 80390
Фара П. П. 78706
Фарберов М. И. 78065, 78066
Фастовский В. Г. 77524
Фаткулина Л. Г. 77566
Федоров В. С. 79012
Федоров Н. Е. 80091
Федорович Г. П. 79765
Федотьев Н. П. 78718
Феклисов Г. И. 77583
Фельдман М. Д. 80428
Феста Н. Я. 80381
Фикнин А. Г. 80049
Филиппова К. И. 78462
Фиошин М. Я. 77164
Флейшман А. 80079
Фокеев В. М. 77908
Фомин В. В. 77852
Фомичев М. М. 77916
Фрейдин Б. Г. 79842
Фридман Е. М. 78556
Фридман Н. Г. 78580
Фридман Р. А. 79494
Фридштейн И. Л. 79166
Фрисман Э. В. 78302
Фува 78495
Фудзивара 77876
Фудзинага 78405
Фудзита 80384
Фудзитани 78402
Фукусима 78530
Фукута 77818
Фунакубо 78550
Фурукава 79506

Х

Хаинсон С. И. 77835
Хаматов А. Х. 78076
Хамацу 78185
Хаммонд Р. П. 78571
Харада 78869
Хасэгава 80289
Хасэгава 80292
Хата 79543
Хачидзе О. Т. 79980
Хаякава К. 80278 **П**
Хейфец Е. М. 79062
Херсонская Л. М. 78435
Хино 80116
Хирабаяси М. 78917 **П**
Хираи 80289
Хиракосо 78634
Хироси 78473
Хитрик М. Е. 77934 **Д**
Хитрин Л. Н. 77627
Ходашова Т. С. 77358
Хомутов Н. Е. 77163
Хомяков В. Г. 77164
Хонда 78409
Хориути 78097
Хорошая Е. С. 79682
Хорькова О. Г. 79787
Хосон 78859
Хосокава 78289
Хохель А. Н. 78885 **К**
Хуан Цзы-цин 77677
Хуан Цин-юнь 78357
Хуань Лань-сунь 77139
Ху Бин-фан 78192

Ц

Цахалок И. Ф. 78976
Цветков В. Н. 78302
Цветков В. П. 78563
Цветков Л. А. 77234
Цвецинский С. В. 79875
Ценков Ц. 78989
Цзи Жу-юнь 78019
Цзоу Кэ-и 79321
Циглер В. Д. 78832
Цубаки 78760
Цубоути 78106
Цутида 77838, 77839
Цысковский В. К. 79842

Ч

Чемернсская А. А. 78539
Черникин В. И. 79016
Черннхов Ю. А. 78435, 78452
Чернобыльский И. И. 80308, 80309
Чернуха Г. Н. 78430
Чернявский А. И. 80395
Чертков Я. Б. 79075
Чигалик Я. 78388
Чижов В. Н. 79330
Чирков Н. М. 77829
Чмутов К. 78591
Чудакова И. К. 79080
Чукаева В. Н. 79823
Чукмасова М. А. 79996 **К**
Чэнь Вань-и 78192

Ш

Шагдарын Ц. 77933 **Д**
Шайкина Ю. В. 77645
Шамовский Л. М. 77430, 77516
Шамонин Ю. Я. 77443
Шанкар Я. 77824
Шапошников Д. А. 78806
Шапошникова Н. В. 77812
Шаргородский И. И. 78508
Шарков В. И. 77809
Шаталов А. А. 77417
Шатенштейн А. И. 77610
Шафрановский И. И. 77155
Швабская Н. А. 80117
Шварц Е. М. 77339
Шварцзайд М. С. 78886 **К**
Шейн Т. И. 79795
Шемятенкова В. Т. 78516
Шестакова Н. М. 77645
Шигорин Д. Н. 77313
Шиманский Ю. И. 77560
Шишкина В. И. 78838
Шишкина М. В. 79112 **Д**
Шишкина Н. 80090
Шкляревский И. Н. 77403
Шлыков А. В. 77544
Шлягин К. Н. 77270
Шмидт Ю. А. 78777
Шолохович М. Л. 77555
Шостаковский М. Ф. 78534, 78967, 79724
Штрихман Р. А. 77142
Шуб Н. С. 78433
Шуба Ю. А. 77433
Шульте Д. В. 78571
Шумиловский Н. Н. 78575
Шухова Г. В. 79831

Щ

Щеглова Ц. Н. 79842
Щенников С. Т. 80089
Щербак Л. И. 77559
Щербаков Н. Г. 79828

Э

Эйсмонд М. В. 78832
Эйнзон М. П. 78875
Эмирасланов А. М. 77689
Энтон Н. 78574
Эпельбаум В. А. 78600
Эпштейн Я. В. 79771 **К**
Эфендиев Г. А. 78562
Эфрос Л. С. 78077

Ю

Юй Чан-цзин 79757
Юкава 78012, 78013
Юферов В. М. 78508

Я

Яворский И. В. 78561
Яги 78165
Ягудаев М. Д. 77750
Ягфаров М. Ш. 78577
Якимец Е. М. 78493
Ямагути 78244
Ямагути 78530
Ямагути Х. 80274 **П**
Ямада 73117
Ямадзаки 78361
Ямасаки 77295
Ямасаки 77877
Ямпольский А. М. 80445
Ян Вэнь-чжи 77677
Янницкис И. В. 77833
Ян Куань 77138
Янсон Э. Ю. 79745
Яромолинский М. Б. 79885
Ярослав Т. Е. 78987
Ярцев Н. Н. 79768
Ясумори 77567
Яхонтова Л. К. 77900
Яцимирский К. Б. 78450

A
Ababi V. 79661
Abbate M. J. 78558
Abbey A. 79579 П
Abel E. 77591, 77602
Abendschein P. A. 78529
Abrahams S. C. 77386
Acharya M. V. R. 77529
Achaya K. T. 79841
Ache P. S. 80404, 80405
Adam-Briers M. 77607
Adams G. A. 79720
Adams J. B. 78161
Adams K. B. 78557
Adams R. 78113
Adams R. M. 77273
Adamson A. W. 77605
Adhya B. B. 78772
Affsprung H. E. 80137 Д
Agarwal B. K. 77487
Agarwal J. C. 79819
Agethen K. H. 79699 П
Aggarwal S. P. 77629
Agnon S. E. 80457
Ahearn A. J. 77435
Ahlbrecht A. H. 79203 П
Ahlers N. H. E. 78553
Ahmed M. N. 79000 П
Ahrens C. B. F. W. 79331
Aiken J. L. 78378
Ainsworth L. 78766
Albers-Schoenberg E. 78907 П
Alderton G. 79955
Alessandrini M. 78682
Alexander A. L. 79665
Alexander E. 77410
Al-Kazimi H. R. 78265
Allan R. J. P. 77581
Allen C. F. H. 79461 П
Allen E. 79704 П
Allsebrook W. E. 79666
Almássy G. 78400
Alvist L. 78804
Ambard L. 77678
Ambler E. 77263
Ambros D. 77979
Amelinckx S. 77878
Amidon R. W. 79627 П
Aminoff C. F. 77805
Amorosa M. 78148
Amos J. L. 79583 П
Anastasiu S. 79861
Ancrum R. W. 79716 П
Andersen E. 79881
Anderson A. R. 78867
Anderson J. H. 80006
Anderson J. M. 78208
Anderson M. L. 79700 П
Anderson R. C. 78510
Andres E. A. 80314
Andrieux J. L. 78739
Angelescu E. 78028 К
Angell P. 80048
Anger H. 78900 П
Angus W. R. 77204
Antkiw S. 77769
Antropoff A. 77244 К
Apelt G. 78881 К
Apers D. J. 77495
Appel E. C. 80052
Archer R. J. 77540
Archibald F. M. 79183 П
Arcus C. L. 77993, 78162, 78163
Ardao M. I. 77310
Ardemagni M. 79489
Arden T. V. 77235
Ardizio P. 78219, 78221
Arendale W. F. 79084
Arey W. F. 79138 П
Aris R. 77668
Armbrust B. F. 77921
Arndt F. 77935
Aroesle H. 77534
Arpai J. 79894
Asaro F. 77268, 77275
Ascik K. 80451
Ash J. R. 79648 П
Ashford T. A. 77210
Ashmore P. G. 77575
Ashton G. C. 78535
Ashworth J. T. 80157 П
Asmus E. 77199
Asperen K. 78689
Aspey S. A. 78367 Д
Asunmaa S. 79718
Aswathanarayana V. 77884
Atwater H. A. 77537
Atwood G. R. 78133
Aubrey K. V. 77880
Audran R. 78589
Aumüller W. 79401 П, 79432 П
Auro M. A. 80314
Austin I. G. 77441
Austin J. M. 79540
Austin R. O. 79658
Auwarter M. 80280 П
Avery W. H. 77624
Avrahami M 77596
Awe W. 78243
Axford A. J. 79450
Axford D. W. E. 80018
Ayant Y. 77335
Aylward F. 80131 К
Ayscough P. B. 77573
B
Baba Y. 78242
Babb A. L. 77527, 77561
Babička J. 80130
Bachmann P. 77150
Backstrom J. E. 78863
Bacot A. M. 80121
Baddeley G. 77959
Baer F. H. 79756
Baer M. 79623 П
Baetsle R. 79938
Bahor R. E. 78450
Bähr 77208
Bailey A. S. 78131
Bailey G. F. 79955
Bailey J. H. 78952
Baker A. W. 77309
Baker B. R. 79279 П
Baker L. C. 79144 П
Baker M. 80312
Balacéanu J. C. 77649
Balgairies E. 78478
Baliga B. P. 79841
Balka W. H. 79074
Ball H. J. 78678
Ballhausen C. 80207 П
Ballinger P. 77966
Balios C. L. 79940
Baltes J. 79860
Balu V. 79817, 79998
Balwit J. S. 78344, 78350
Balz O. 78629 П
Balzer H. 79113 Д
Bambach G. 79111 К
Bamford C. H. 78276
Bandtel O. 79186 П
Banerjee S. 78387
Banes D. 79391
Banes F. W. 79869 П
Banholzer K. 77986
Banks R. E. 78512
Banton C. W. 79513
Bányai E. 78375
Baranowski B. 77533
Barbier H. 77150
Barbier-Andrieux M. J. 78739
Barker G. R. 78207
Barker S. A. 77782
Barlot J. 78440
Barnett E. B. 78036 К
Barr J. A. 78636
Barrett F. L. 77161
Barta G. 79944
Bartholomew G. A. 77261
Barton D. H. R. 78240
Bartunek R. 78363
Barzik H. 78931 П
Basolo F. 77605
Basu A. N. 78979
Basu A. S. 77700
Bateman L. 79500
Batterham A. 79742
Baudin J. 79539
Bauer O. 79836
Bauer T. W. 79751
Baumann K. 78930 П
Bawn C. E. H. 77601
Bayer O. 80204 П
Beard C. S. 80396
Beattie D. M. 80078
Beaulieu C. 77457
Bebb R. L. 79521 П
Bechtel W. G. 80024
Beck G. 78016
Beck M. T. 74394
Becker W. 80204 П
Beckett C. W. 77480
Beckett J. S. 80145 П
Becking L. G. M. B. 77184
Beckwith A. L. J. 77937
Bednář J. 77831
Bedoukian P. Z. 79480
Beduneau H. 79541
Beek L. K. H. 78303
Beerens H. 80103
Beesch S. C. 79907
Begun G. M. 77496
Behnisch R. 79440 П
Behr G. E. 80275 П
Beirne T. 79028
Belin L. 77228
Bellamy L. J. 77336
Bellen N. 78521
Bellet P. 79417 П
Bello J. 77810
Bellomonte G. 78152
Belluco U. 77505
Beltran R. 79997
Ben-Bassat A. 78461
Bender M. L. 77956
Bene G. J. 77335
Benedict B. C. 79864 П
Benedict W. S. 77480
Bennett G. J. 77993
Bennett J. E. 77318, 77321
Bennett L. A. 77564
Bennett R. 80018
Benninga N. 79615 П
Benton B. E. 79385
Beracková D. 78024 К
Beresne T. M. 77704
Berg A. 78903 П
Berg H. 78585
Berg H. W. 79977
Bergel F. 78249
Bergerhoff G. 77363
Berghe H. 78441
Bergman K. 78803
Bergmann F. 78198
Bergmeister E. 79593 П
Bergstein A. 77630
Bergström I. 77266
Berl L. 78699 П
Bernard A. 80154 П
Bernard M. L. J. 77742
Bernasconi R. 78233
Bernauer K. 78261, 78262
Bernhard P. 79544
Bernhauer K. 79420 П
Berruto B. 79664
Berry P. J. 77658
Bertaut E. F. 77834
Bertaut F. 77361
Berthier P. 77297
Bertocci U. 77708
Bertsch C. R. 77844
Besson A. 80416
Best C. E. 79650 П
Bestian W. 79401 П
Bettschart A. 78536
Bewley T. 79262 П
Beyer H. 77208
Beyer G. H. 80341
Beyer W. 78585
Bhar B. N. 77334
Bhargava P. N. 78181
Bhatnagar J. N. 78979
Bhatt C. S. 77798
Bhirud S. D. 79388
Bhupala Rao Y. 77280
Bianchi G. 77708
Bidaud A. F. 79241 П
Bieguszewski Z. 80228
Bien G. S. 78460
Bigelow L. A. 78195
Bigeon J. 80254
Bilkenroth G. 78983
Billek G. 78204
Biondi M. A. 77419
Birch A. J. 78138
Bird C. L. 77158
Bisi A. 77265
Bitterlin O. 79305 П
Bivort P. 77607
Bjerklie J. W. 79092
Bjerregaard J. H. 77272
Bjornson A. S. 78072
Blair J. 78109
Blanc E. C. 78671
Blanchard J. R. 80217
Bland D. E. 79742
Blasius E. 78396
Blaszyk P. 78694
Blattná J. 80004
Blattner R. H. 78781
Blatz P. J. 79083
Blažević K. 78426
Blecker H. H. 78056 Д
Blench R. O. 80158 П
Blicke F. F. 78081, 78144, 78145
Blitzer S. M. 79255 П
Block B. P. 77844
Bloem D. L. 78867
Bloemendal H. 78372
Blomberg R. N. 79218 П
Blomstrom D. C. 78113
Blouri B. 79039
Blout E. R. 78558
Bobalek E. G. 79709 П
Bobtelsky M. 78461
Bock R. 78393
Bockris J. O' M. 77726
Bocquet G. 78377
Bodenstein O. F. 78686
Boekelheide V. 77995
Boggs M. M. 80055
Bognár J. 78391
Bohlmann F. 78255, 78256
Böhme E. 80179 П
Böhme H. 78094
Bohne A. 79437 П
Boisier J. R. 78124
Bok J. 77438
Boldingh J. 79418 П
Bolland E. 79858
Bollenbacher K. 79312
Bollini V. 80080
Bollman M. C. 80052
Boltz D. F. 78412
Bombi Lloris J. 79552
Bond D. C. 79131 П
Bonfiglioli G. 77464
Bonner O. D. 77784
Bookman R. 78592
Boone J. L. 77830
Boosz H. J. 80240
Booth A. H. 77456
Boozer C. E. 77939
Borck A. E. G. 79863 П
Bordeaux J. J. 77598
Bordwell F. G. 77947, 77948
Borgen O. 77399
Borlik R. F. 78636
Börner H. 78531
Borrevang P. 78228
Borst W. R. 78203
Bosch J. J. 79967
Bose A. K. 78843
Böß J. 79172
Bossard W. 79305 П
Bothner-By A. A. 77970
Böttger G. 77472
Botvinkin O. K. 78884 К
Boudakian M. M. 77975
Boudart M. 77636
Boullé A. 77860
Bourdon J. 78135
Bourgoin D. 77808

Bourne E. J. 77782
Bousquet P. 77402
Boutan P. J. 77947, 77948
Bovey L. F. H. 77279
Bowers R. 77415
Bowers S. D. 77614
Bowles A. V. 80169
Bowles J. S. 77348
Bowman H. H. M. 77912
Box P. L. 78669
Boyd G. E. 77783
Boyd J. C. 80071, 80082
Boyd J. W. 79017
Boyer J. R. 79550
Boyer R. F. 79601 П
Boysen M. 78351
Bradley D. C. 78010
Bradley T. F. 79608 П
Bradley W. 77849
Brägger W. 80449
Brakeley P. W. 79582 П
Bramhall G. 79732
Brancker A. V. 77256
Brand B. G. 79681
Brand J. C. D. 77305
Brandau K. W. 79523 П
Braniste C. 79661
Branton P. D. 79128 П
Bratfisch G. 79439 П
Braude E. A. 77969
Brauer G. M. 78335
Braun T. 78415
Braunstein E. 78922 П
Brealey G. J. 77299
Breck W. G. 77683
Breitling K. 78930 П
Brenet J. 77727
Brewer R. C. 78808
Brill R. 77518
Brindell M. C. 77972
Briner E. 77749
Brito da Conceicao A. 79987
Britton E. C. 79202 П
Brockmann H. 78248, 79437 П
Broderick J. J. 80125
Brodskaja H. I. 78637
Broich F. 79211 П
Brokaw R. 77482
Bromley L. R. A. 77483
Brooks D. 80056
Brooks R. A. 79308 П
Brophy V. A. 77357
Brouckere L. 78303
Broul J. 78784
Broumand H. 80140 Д
Brouquet J. P. 80322
Brown A. H. 80016
Brown A. P. 78535
Brown D. V. 79687
Brown F. 78296
Brown J. J. 78109
Brown L. 78276
Brown L. L. 77496
Brown O. M. 79255 П
Brown R. H. 79147 П
Brown R. N. 77385
Brown R. W. 79502, 79504, 79522 П
Brown T. H. 77320
Bruce W. F. 79218 П
Bruck P. 77954
Brunkhorst W. 78253
Bruno M. 77505
Brunt N. A. 79680
Brzyski W. 79895
Buchanan J. 79090
Buchdahl R. 79623 П
Buck A. D. 77893
Buckley H. E. 77456
Budgett F. T. 80265
Bueche F. 78294
Buessem W. R. 78797
Bullough R. K. 77338
Bumm E. 79400 П
Bunnell R. H. 79392 П, 79618 П
Bunton C. A. 77960, 77992
Buratti A. 80389
Buré J. 80009
Burek J. 79458
Burg A. B. 77830
Burge R. S. 78272
Burger I. J. 80118
Burgess W. H. 80067
Buriánek J. 79880
Burke J. C. 79443 П
Burkhard H. 79298 Д
Burkhardt G. N. 77204
Burkin A. R. 77841
Burlant W. J. 78041 Д
Burnett M. C. 80141 Д
Burnop V. C. E. 78249
Burns F. R. 78335
Burns K. 78557
Burr A. A. 77470
Burr H. K. 80055
Burridge K. C. 78296
Burriel-Martí F. 78853
Burrows R. W. 78863
Burton D. 80171
Burton M. 77658
Burtt B. P. 78438
Burzstyn I. 79548
Buscarons F. 78423
Butenandt A. 79268 П
Butler C. G. 78483
Butler M. L. 79312
Butterworth E. 79346
Buttiaux R. 80103
Buu-Hoi H. P. 78132
Buyle-Bodin M. 77335
Byčichin 80174
Byerrum R. U. 78951
Byers J. R. 79461 П

C

Cabryk E. K. 77961
Cain R. F. 80058
Caldwell C. S. 77561
Calé M. T. 79983
Calis M. 78904 П
Calleja 78857
Calo A. 78152
Calus H. 77240 К
Camin D. L. 78063
Campbell A. A. 80006
Campbell A. W. 79508
Campbell H. S. 80238
Campbell J. M. 80404, 80405
Campbell N. 78029 К
Canfield T. 80259
Cant E. M. 78276
Cantor R. 79624 П
Caplan D. 77470
Capron P. C. 77495
Capuano G. 80060
Carbona F. 78666
Carelli V. 78518
Carius C. 80214
Carles J. 78480
Carlyon S. J. 78485 Д
Carmichael L. T. 77565
Carpenter A. E. 77159
Carpenter E. L. 79224 П
Carpenter L. L. 79642 П
Carrison W. M. 77659
Carroll B. H. 79464
Carruthers T. G. 77220
Carter S. R. 77204
Cartledge G. H. 77720, 77721, 80224
Cassaday J. T. 79250 П
Castellan G. W. 77231
Catsiff E. 78321
Čauchois Y. 77281
Causeret J. 79974
Cazes J. 79667
Cecil O. B. 77481
Čelikovsky J. 80004
Cencely L. 77312
Cerf R. 78301
Cermak H. 80458
Černov N. V. 80176 К
Černý J. 78517
Cerrai E. 80190
Cerutti G. 79837
Chabot G. L. 79928
Chadda L. R. 78860
Chadwick J. 77959
Chakrabarty M. M. 79818
Chakraborty S. R. 79818
Challenger F. 77180
Chalmers B. 77537
Chalon G. 79853
Chamberlin E. M. 79429 П
Chambers V. H. 78701 П
Chané J. P. 77748
Chang I. C. L. 80052
Chapiro A. 78352
Chapman D. 77409
Chari S. T. 80108
Charlesby A. 78349
Charlesby A. 79501
Charrin V. 78761, 78834
Chatten C. K. 79518
Chatten L. C. 79386
Chatterjea J. N. 78150
Chatterjee A. 78515
Chatterjee B. 77699
Chatterjee S. K. 78792
Chauveau F. 77848
Chemerda J. M. 79429 П
Chepeswick C. 77796
Cherrier C. M. 80410 П
Chesley K. G. 79741
Chiavarelli S. 78250
Chilingar G. V. 77910, 79030
Chipault J. R. 80124
Chodkowski J. 77729
Christian J. E. 78203
Christman D. R. 78510
Chu Ju Chin 78296
Chyzewski E. 77257
Ciborowski J. 77216
Cicitabin A. E. 78023 К
Ciferri O. 78695
Čihalík J. 78408
Cines M. R. 77531
Citta D. 80080
Civera M. 79082
Číž K. 79880
Čížek J. 77736, 77737
Claeys C. 78478, 78527
Clampitt B. H. 77792 Д
Clarebrough J. M. 77394
Clark C. G. 78751 П
Clark D. S. 79994
Clark K. A. 79545
Clarvoe G. W. 78940 П
Clausen-Kaas N. K. F. W. 79280 П
Cleaton R. B. 79099
Clemo G. R. 78160
Clermont L. P. 79719
Closs G. 78188
Cocker W. 78259
Coduro E. 80156 П
Coenen A. 79211 П
Coering H. L. 77938
Coes L. 78926
Coetzee W. H. K. 80118
Coffman D. 79289 П
Cohn C. 77672
Cohn C. C. 78752 П
Coimbra A. L. 80329
Coker J. N. 78072
Colgate R. B. 79871 П
Colonge J. 78078
Colonna M. 78157
Commerford J. D. 78128
Condo F. E. 79591 П
Conners W. M. 79732
Cook A. A. 79326, 79334
Cook A. H. 79235 П
Cook W. R. 78798
Cooke D. E. 79688
Cookson M. A. 80018, 80020
Coombs M. M. 78162
Coonradt H. L. 79135 П
Coover H. W. 79215 П, 79808 П
Copenhaver J. W. 79214 П
Coppadoro A. 77189
Coppock J. B. M. 80018, 80020
Copson D. A. 80001
Corbridge D. E. C. 77377
Coretti K. 80097
Corson B. B. 77974, 78133
Cosgrove L. A. 77764
Cotholr L. J. 77770
Cotton F. H. 79507
Couchman J. F. 79314
Couderc de St. Chamant H. 78674 П
Courtier A. J. 79286 П
Courtois J. E. 78214
Coveney R. D. 79726
Cover R. 80148 П
Cowan P. M. 78273, 78275
Cowper G. 77873
Cox E. G. 77377
Craemer K. 79375 П
Craig A. B. 79807 П
Craig W. G. 79276 П
Cram D. J. 77973
Cranston J. A. 77204
Creamer R. H. 78567
Crespi A. 79840
Cressey S. C. 80025
Criscom R. W. 78699 П
Cristau B. 78383
Cristol S. J. 77972
Critchfield F. E. 87547, 78548
Croes A. W. 80014
Crofts T. I. M. 80316
Croisier P. 77976
Cromer D. T. 77364, 77372
Crompton E. 79340
Crossley E. L. 80066
Crovetti A. J. 78154
Crowe C. 78581
Cruikshank A. J. 77873
Cruse K. 78587
Csányi F. 77494
Cuisinier A. H. 79451
Cullis C. F. 77599
Cundiff R. H. 78370
Cunningham O. D. 79210 П
Curphey E. C. 79547
Curti R. 78171
Čúta F. 78490
Cuthbertson F. 78512
Cutting C. L. 80136 К
Cuvellier G. 79311
Cymerman-Craig J. 78004, 78161
Cyphers E. B. 79159 П
Cyr H. M. 77149
Czike K. 77494

D

Dadape V. V. 78665
Dahl O. 80083
Dahlberg A. C. 80068
Daidone P. C. 79559
Dainton F. S. 78342
Dalalion H. P. 79291 П
Danby C. J. 77574
Danckverts P. V. 80430
Dandareau C. F. 79513
Danforth J. D. 79122 П, 79124 П
Danielsson I. 77805
Darby G. M. 80373 П
Darcissac M. 79446 П
Das Gupta A. K. 77500
Das Gupta N. H. 78792
Das Sarma B. 77840
Datar D. S. 78664
Datner P. 79089
Datner P. P. 77621
Datta R. L. 77497
Datta S. K. 78384
Datz S. 77572
Daul G. C. 79313
David J. J. 79994
Davidson J. R. 77305
Davidson S. 78672 П
Davie A. G. 79966

Davies I. A. 79271 П
Davies M. 77225, 77230, 77806
Davis H. E. 78822
Davis J. G. 80006
Davis N. S. 79086
Davisson J. W. 77465
Dawkins A. E. 80453
Day E. J. 79148 П
Day J. 78904 П
Day N. E. 78510
De G. 78864
Deardurff L. R. 79383 П
Deatherage F. E. 80101
Deckenbrock W. 79910
Decker C. F. 78951
Decker G. E. 79511
De Ford D. D. 78499
Dehlinger U. 77349
Dehmel F. 78903 П
Deibner L. 79978, 79988
Dekeyser W. 77878, 77879, 77895, 77896
Dell F. R. 80333
Delmonte J. 79565
De Long H. K. 78744 П
Delwaulle M. L. 77685
Demmler K. 78260
Denis P. M. 77335
Dennett F. L. 79376 П
Denney D. B. 77991
Dennis P. O. 78602
Deno N. C. 77950, 77951
Denton I. N. 77954
Depuy C. H. 77973
Derungs L. 79067
Dervichian D. G. 77756
Desalbres L. 79976
Descotes G. 78078
Deshpande V. V. 77794
De Vaux L. H. 77395
Dévay J. 77704
Devon W. A. 80398
Devreux A. 79923
Dewein H. 78137
Dewey R. S. 77956
De Witt E. G. 79254 П
Dhar M. L. 78143
Diaconescu C. 80166
Dickey J. B. 79808 П
Dickinson D. 80246
Dickinson W. E. 78873
Dickson W. J. 80186 П
Diekmann H. 78629 П
Dietrich A. 78621 П
Dietrich W. 78359
Difini A. 78021
Di Fonzo M. 78006
Diggin M. B. 78716, 78717
Dighton D. T. R. 78589
Dinglinger G. 78948
Dippy J. F. J. 78000
Dittmar H. F. K. 80038
Dittmar H. R. 79269 П
Divatia A. S. 77798
Diven B. C. 77274
Djik C. P. 79580 П
Dobrowolski R. 78964
Doering F. F. 79125 П
Dolder F. 78230
Dole M. 78318, 78596
Doležel B. 80225
Domen S. 78568
Donahoe H. B. 78128
Donaldson W. T. 78698 П
Dondes S. 77657
Donovan B. 77444
Doremus R. H. 77690
Dörfeldt W. 79878
Dörfler F. 77182
Dorland R. M. 79751
Dornfeld C. A. 79409 П
Dorsey J. W. 80315
Douglass R. M. 77354, 77355
Downing J. 79187 П
Downing J. H. 77521
Draudt H. N. 80101
Draycott A. 78975
Dreger E. E. 79871 П
Drew J. 79658
Dreyfus B. 77451
Dreyfus R. W. 77662
Drinberg A. 79693 К
Drisdale J. J. 78073
Drout W. M. 79204 П
Dry M. E. 77557
Drys B. 79110
Dubois J. E. 78003
Duchesne J. 77401
Duclaux J. 77672
Dudáš F. 79893
Duddek E. 79860
Duffy J. H. 78216
Duflos J. 79564
Duintjer E. 78120, 78121
Dumont P. 79241 П
Dunbrook R. F. 79521 П
Dunn G. E. 78005
Duril A. 77834
Dürre A. 78818
Durup J. 78352
Dutt P. 78258
Dutta P. C. 78258
Duveen D. I. 77168
Duvven D. L. 77144
Duysens L. N. M. 77800
Dye W. T. 78700 П
Dyekjaer J. C. C. 80144 П
Dyer H. B. 77439

E

Eber M. 78927 П
Eckart F. 77434
Ecker J. 79338
Eckstein Z. 79168
Eddie G. C. 80110
Edelmann O. 78235
Edward J. T. 78259
Edwards J. F. 79005 П
Edwards O. D. 79038
Edwards R. B. 80350 Д
Edwards R. K. 77521
Edwards W. J. 77503
Egberts B. 78825, 78826
Egli H. 79359 П
Egli R. H. 80039
Egloff G. 79020, 79165
Egri L. 80122
Ehms H. 78945
Ehrhard F. 77642
Ehrhart G. 79283 П, 79401 П, 79421 П, 79426 П, 79432
Ehringer H. J. 78927 П
Eia G. 77384
Eichenauer F. 78894 П
Eichler E. 77867 Д
Eiding D 77692
Eigen H. 78854
Eigen M. 77587, 77588
Ekwall P. 77801, 77805
Elbe G. 77616
Elbek B. 77272
Elion G. B. 79290 П
Eller S. A. 79518
Ellinger F. H. 77368, 77370
Elliott A. 78276
Elliott P. 78138
Ellwood E. L. 79735
Elmore C. 78681
El Sherif I. M. 78403
Elving P. J. 78459
Emerli A. 77304
Emmett P. H. 77761
Emmick R. D. 79236 П, 79237 П
Emmons W. D. 78090
Emory J. H. 79005 П
Ender H. 77518
Endres G. F. 78345
Engelhardt E. L. 79402 П
Engell H. J. 77637
Enoki T. 79918
Enqvist O. 77633
Epstejn A. M. 78742
Epsztein R. 78068
Erbe F. 79712 П
Erdey L. 78375
Erickson J. G. 79293 П
Erickson P. W. 77967
Eriksson A. F. V. 78288
Esayan M. 80338
Eschard F. 77649
Estienne V. 79774
Étienne A. 78135
Ettelstein N. 80127
Euw J. 78238
Evans D. P. 77608
Evans E. M. 79509
Evans E. W. 80300
Evans T. R. 79624
Evans W. L. 77951
Eveson G. F. 78595
Extermann J. C. 77335
Eyring H. 77569

F

Faber W. 78657 П
Fáborsky M. 78427
Fabre R. 80419
Fagerlund U. H. M. 78224
Faint H. W. 78728
Falconer E. L. 79720
Fales J. H. 78686
Fall U. 79173
Fano L. 77480
Farber E. 79772 П
Farkaš J. 78175, 78178, 78179
Farlow W. M. 79190 П, 79193 П, 79289 П
Farmer S. N. 79545
Farquhar W. A. 80318
Farrington E. F. 78874
Farris R. W. 78899 П
Fate D. R. 79073
Favre C. 78219
Favreau R. L. 77552
Fawcett F. S. 79180 П
Fedoroňko M. 77746
Feil O. 80359 П
Fencl Z. 79970
Ferguson E. E. 78315
Fernández A. J. I. 77289
Fernando Q. 78385
Fernelius W. C. 77844
Ferrari E. 79562
Ferro A. 77464
Fesneau M. 79474
Fetter N. R. 78439
Fierens P. J. C. 77607, 77976
Fieser L. F. 77310
Fiess N. W. 79300 П
Finch J. 78959
Fine III R. D. 79381 П
Fink F. W. 79681
Fink H. 79958
Fischer A. J. 80373 П
Fischer E. O. 77845
Fischer J. W. 79613 П
Fischer K. 79145 П
Fischl F. B. 79159 П
Fishbein L. 78047 Д
Fitta D. D. 77331
Fitza E. 79790
Fitzek H. 79571
Fitzgerald J. S. 77613
FitzGerald W. P. 79869 П
Flammersfeld A. 77193
Flanzy M. 79971, 79974, 79978
Fletcher B. S. 79249 П
Fletcher J. H. 79249 П
Fletcher T. L. 78129
Fletcher W. E. 79576
Fleury P. 78214
Flood H. 78828
Flory P. 78356
Flück H. 78536
Foley H. M. 77284
Foley R. T. 77632
Follett A. E. 79503
Fontell K. 77801
Ford M. R. 80426
Forman R. L. 77581
Forrat F. 77361
Forst W. 77576
Forster E. L. 77227
Forward F. A. 78656 П
Foster W. E. 78071
Foulon A. 79479
Fourman V. G. 79482
Fournari P. 77748
Fournier A. A. 77968
Fox M. 78352
Fox M. S. 80015
Foxwell G. E. 78965
Fraenkel G. K. 77322
Fraeys P. 79939
Fragner J. 80004
Fram P. 79537
Franc J. 77780
Francis C. B. 78745 П
Francis W. C. 78197
Franck H. 78762
Franck H. G. 78990
François T. 77171
Frank C. E. 78071
Frank J. C. 79583 П
Franklin E. B. 79109
Franklin J. L. 77644
Franklin R. C. 79272 П
Franz C. L. 78933 П
Franzen V. 78014
Franzke C. 79847
Fraser M. J. 77470
Frazer G. H. 79407 П
Freedman M. S. 77273
Freeman J. P. 78090
Freeman K. A. 80127
Frehden O. 80268
Freiser H. 77851
Freitag R. 80459
French C. M. 77681
French R. J. 80446, 80448
Fresenius W. 77199
Freshwater D. C. 80334
Freund H. 78445
Freyermuth H. B. 79466 П
Freytag J. 78999 Д
Fried S. M. 77267
Fried V. 77532
Friedrich M. 78427
Friedrich W. 79420 П
Frisch H. L. 77795
Frishman D. 79318
Fritsch W. 79426 П
Fritzsche H. W. 80054
Frosterus E. G. 78814
Fry J. F. 80446
Fuchs H. 79699 П
Fuga V. 77302
Fujimoto M. 77789
Fuller W. R. 79674
Füllgrabe A. 79896
Fulton R. A. 80226
Fundárek R. 77143
Funk G. L. 78547

G

Gabannes-Ott C. 77314
Gabe I. 77688
Gaillard R. 77319, 77335
Gaida K. 79964
Galik V. 78151
Gallagher J. L. 80300
Gallo A. 78609
Gangl K. 78639 П
Gardner J. F. 79723
Gardner R. E. 79575
Garfunkel M. P. 77419
Gargani M. 80187 П
Garino-Canina V. 77418
Garlet R. 78625
Garner C. S. 77592
Garner F. H. 80334
Garner R. G. 80053
Garrick P. 79899
Garten W. 78741 К
Gärtner K. 79930
Gash V. W. 79294 П
Gaspar E. 79563
Gaspar-Tebar 78858
Gatecka B. 78696 К
Gatha K. M. 77260

XUM

Gauit H. 79251 П
Gaunt W. E. 79443 П
Gauthier J. 77228
Gautier J. A. 78524
Gavrilescu G. 79766
Gay P. 77374
Gayle J. B. 77964
Gdynia J. 78667
Gebhardt E. 78651 П
Geckler R. D. 77622
Gehatia M. 78358
Geilmann W. 80239
Geissler G. 77989
Gellert H. G. 79181 П, 79252 П
Georg A. 78225
Gerbaux R. 78362
Gerber M. I. 78637
Geret H. 79685
Gerhold M. 79070
Gerlach G. 78983
Gerletti M. 80243
Gerlich H. 79696 П
Gerrens H. 78340
Gerris V. 78226
Gesser H. 77652
Gherasimov M. A. 79982
Ghormley J. 77317
Ghosh D. N. 79886
Gibson I. A. S. 78693
Gibson S. A. 80264
Giddey C. 80039
Giesbrecht E. 78193, 78194
Gijn G. 78791
Gilissen M. 79939
Gilmont P. L. 79741
Ginsburg L. 78603
Giovannini E. 78503
Gisiger L. 78663
Giua M. 78291
Giulotto L. 77327
Glaser F. W. 77356
Glazier R. H. 77996
Gledhill J. A. 77557
Gleditsch E. 77174
Glemser O. 77855
Glocklin V. 78205
Gloetzl J. 79925
Gluck P. 78913 П
Gnanasoorian K. 78385
Gocar M. 79935
Godard H. P. 80237
Goddard H. O. 79753
Goedheer J. C. 77303
Goering H. L. 77981—77985
Goldbeck M. 79208 П
Goldberg E. D. 78460
Goldberg M. W. 79411 П
Golden S. 77568
Goldstein J. H. 77291
Golod W. H. 79387
Goodenow E. L. 77592
Gooding E. J. 78773
Gooding R. M. 79099
Goodridge F. 77585
Göpp K. 79929
Gordon A. S. 77628
Gordon L. 78438, 78603
Gordon L. B. 79606 П
Gordon M. J. 77962
Gordon R. B. 77412
Gordy W. 77292
Gore R. C. 78414
Gorin E. 79003 П
Goring D. A. I. 77796
Gorter E. W. 77449
Gosden J. H. 80265
Goto T. 78114
Götz M. 78817
Goula R. M. 80301
Gould D. E. 79689
Gouveia A. J. A. 77190
Gove H. E. 77261
Gover T. A. 77682
Grady F. A. 79701 П
Graefe G. 80035
Graf A. 78204
Gräfinger G. 79207 П
Graichen C. 80127
Graig W. G. 79248 П
Graliński M. 79322
Grandjean H. H. 79495 Д
Granet I. 80301
Grant P. M. 77782
Grassie N. 78348
Grassner F. 80356 П
Grau R. 80084, 80085, 80093
Grave G. 80351 П
Gray G. W. 78565
Gray P. 77511
Gray P. P. 79920
Graybill B. M. 77593
Green A. D. 79184 П
Green J. W. 79921, 79945
Green M. B. 79220 П
Green T. 79343
Green W. P. 79300 П
Greene F. D. 77973
Greene-Kelly R. 77772
Greenhalgh M. 79651 П
Greensfelder B. S. 79281 П
Greenwald S. 77353
Gregg S. J. 77631
Griffenhagen G. 77148
Griffin W. C. 79901 П
Griffini A. M. 80438
Griffiths D. M. L. 77806
Grimaldi F. S. 78487
Grimshaw R. W. 77220
Grivet P. 77328, 77335
Gröbe A. 79785
Gronvold F. 77351
Gross E. P. 77474
Groß G. 77214
Grosskinsky O. 78628 П
Grossman A. 78982, 78984
Grubb W. T. 78344
Gruber R. 80092
Grubert H. 77845
Gruickshank D. W. J. 77338
Grummitt W. E. 77873
Grund A. 77727
Grundmann 78955
Guare C. 77373
Gudheim A. 80036
Guelard J. 79898
Guerillot J. 79974
Guha S. K. 78150
Gulinsky E. 79676
Gulyas E. 77870 Д
Günther O. 80030
Gustafson 80019
Gustus E. L. 79444 П
Gut H. 79764
Guthrie J. G. 79346
Gwóźdź R. 77211

H

Haagen E. 77238
Haas H. 79561
Haas J. 78719, 80251
Häberli 78380
Hachet L. 78851
Hack C. H. 80275 П
Hackerman N. 77718, 77722, 77723
Hadley C. P. 78593
Hadley D. J. 79201 П
Hadzi D. 77312
Haede W. 79426 П
Haehn H. 77198
Hagenmüller K. 80184 П
Hager G. P. 78112
Hahn H. 79232 П
Hahn V. 78126, 78127
Haissinsky M. 77504
Hála E. 77532
Halámek 80174
Halford R. G. 77601
Hall E. W. 78595
Hall H. 78956
Hall N. 78715, 78724
Hall W. B. 80316
Hall W. L. 80247
Halm L. 78839
Halonen E. A. 77957
Halpern J. 78656 П
Ham G. E. 79779, 79807 П
Hamard P. 79536
Hambrock K. O. 79237 П
Hamm R. 80088
Hammer G. E. 80024
Hammond G. S. 77593
Hanby W. E. 78276
Hanker J. S. 78112
Hankins E. M. 79292 П
Hanlon R. T. 80233
Hannan R. S. 80000
Hannes H. 78564
Hannum C. W. 79307 П
Hansell P. R. 78510
Hansen F. 77366
Hansens E. J. 78683
Hanson G. H. 77531
Hanson H. L. 80006
Hanson R. L. 80370 П
Hanula P. 79894
Hardie D. W. F. 77176
Hardman H. F. 79149 П
Hardt R. W. 77632
Hardy W. B. 79288 П
Hargrave K. R. 77604
Hargreaves M. E. 77394
Harker R. P. 79343
Harkins T. R. 77851
Harns V. J. 80105
Harper L. H. J. 77484
Harrington D. L. 77995
Harrington T. P. 78323
Harris J. P. 79962
Harris M. 79318
Harris W. B. 80442
Hart F. A. 78189
Harteck P. 77657
Härtl E. 77766
Hartley G. A. P. 79205 П
Hartley H. 77204
Hartung W. H. 79239 П
Harvey B. G. 77268
Harvey H. W. 77931 К
Haskó L. 77170
Hassel O. 77383, 77384
Haszeldine R. N. 78197
Hatch L. F. 79170
Hatcher D. B. 79392 П
Hatem S. 77843
Haulleville P. 79024
Hauser C. R. 77988, 77994, 78125
Hausner H. 78749 П
Haussmann H. 79207 П
Hawkins E. G. E. 79265 П
Hawthorne M. F. 77593
Hayes J. C. 80272 Д
Haymovici M. 78616
Hearle J. W. S. 79804
Hebberling H. 80257
Heck C. 78908 П
Heck R. 77971
Hecker E. 78070
Heckmaier J. 79593 П
Heckt K. T. 78278
Heczko A. 78782
Hedvig P. 77448
Heerdt M. 80114
Heger J. 78027
Heilbron I. M. 79235 П
Heiligmann W. 77237
Heintzelman W. J. 78133
Heinz G. 79791
Heiss R. 80133 К
Hejtmánek M. 78490
Heller C. A. 77628
Heller P. 78094
Heller R. 78629 П
Helleur D. 79753
Hellö K. 78100
Henbest H. B. 77958
Hendel C. E. 80055
Henderson L. F. 79870 П
Hendriks H. 77998
Henecka H. 79268 П
Henglein A. 78351
Hengstenberg J. 78290
Hennig B. 79186 П
Henning H. 79126 П
Henry W. T. 79575
Hensel O. 79306 П
Henshaw D. G. 77486
Hepler L. G. 77762
Heppolette R. L. 77945
Hepworth M. A. 77362
Herbert B. D. 79090
Herbst H. 78824
Herescu F. 78494
Hérissey H. 78214
Herman E. C. 79282 П
Hermans J. J. 77803, 78270, 78299
Hermans P. H. 78309
Herpin P. 77340
Herrington B. L. 80067
Herrmann E. 80331
Herrmann M. 78393
Herschelmann W. 78903 П
Hersh C. K. 79087
Hertel O. 78243
Herzig A. J. 80217
Herzig J. 79733
Herz A. H. 79468 П
Hess M. 79683
Hess R. C. 79642 П
Hetrick J. 78698 П
Heuer R. P. 78920 П
Heumann T. 77545
Hey D. H. 77204
Heyna J. 79274 П, 79306 П
Heyndryckx P. 78431
Heyrovský J. 77730, 78404
Heywood B. J. 79220 П
Hibbert G. S. 77160
Hidalgo A. 77301
Higgins J. J. 79744
Higgins T. J. 79621 П
Higgins W. A. 79276 П
Hilburg W. 80041
Hill E. F. 79156 П
Hill G. R. 77641
Hill T. L. 78304
Hillner E. 77725
Hilsenrath J. 77480
Hilsenrod A. 77660
Hinkley P. L. 80446, 80448
Hirt R. C. 78413
Hlaváček I. 79933
Hobler T. 77216
Hoch J. H. 77145
Hock R. L. 79013
Hodges E. 78726
Hoebeke F. 77879, 77895, 77896
Hoeksema H. 79435 П
Höfer E. 78816
Hofer K. 79199 П
Hoffenberg D. S. 77988, 77994, 78125
Hoffman P. 78265
Hoffmann E. 80017
Hoffmann U. 79397 П, 80179 П
Hofman-Bang N. 77861
Hofmann F. 80139 Д
Hofmann H. 79858
Hofmeier H. 79533
Hofstadt C. E. 79663
Hogaboom G. B. 78733
Hogan R. J. 77531
Hoge H. J. 77480
Hogg W. H. 79624 П
Hohlweg E. 78319
Höinghaus W. 78820
Holbein R. 78648 П
Holden A. N. 77423
Holer R. 79634 П
Holland D. O. 79228 П
Holland-Merten E. L. 80374 П
Holleck L. 77745
Holley T. F. 78259
Hollingshead E. A. 77558
Hölscher F. 79375 П
Holz W. 78694

XUM

Honig J. M. 77763
Honig R. E. 80408 п
Honkanen E. 78263
Honsch W. M. 79762
Hoover W. J. 80063
Hope D. B. 78215
Hopper T. R. 79657
Hoppert C. A. 78951
Horie T. 77405
Horn H. 78499
Horn O. 79212 п, 79227 п
Horner E. C. A. 77584
Hornsby K. M. 79448, 79458
Horowitz J. 80402
Horsley G. W. 80234
Horstemeier W. 79642 п
Hošpes B. 79893
Hoste J. 78441
Hostettler H. U. 77499
Hottel H. C. 77615
House H. O. 78074
Hove H. 79325
Howard E. 79441 п
Howard E. L. 78867
Howard J. R. 77538
Howard L. B. 80053
Howe R. 78160
Howell D. D. 79660
Howitt F. O. 79343
Howland L. H. 79502, 79504
Hrdý O. 80004
Huang Chen-Jung 77508
Huber H. 79926
Huber R. 78587
Hückel W. 78032 К, 78033 К
Huckert G. 77813
Hückstädt J. 80008
Hudson G. A. 79681
Hudson J. C. 80211
Hudson R. P. 77263
Huebner C. F. 79403 п
Hueter R. 78082
Hughes L. E. 79350 п
Hughes W. J. 80371 п
Hugot 79974
Hühn W. 78645 п
Huizenga J. R. 77267
Hunter E. A. 79119 п
Hunter L. 77204
Hunter S. N. 79706 п
Hunyar A. 79776
Hurd C. D. 78088
Hurlbut E. 79404 п
Hurst D. G. 77486
Hürzeler H. 77499
Husted D. R. 79203 п
Hutcheon J. M. 79028
Hutchiison A. W. 79021
Hutchings G. H. 79290 п
Hüttig G. F. 77766
Huus T. 77272
Huyck C. L. 79387
Hvoslef J. 77383
Hyde J. W. 79116 п, 79132 п
Hyler J. E. 79574

I

Ibbotson A. 78565
Idler D. R. 78224
Idriceanu T. 79661
Ikawa M. 78153
Ilic B. 79344
Ilinski M. 79457
Illingworth J. W. 79792
Inaba E. 79287 п
Ince A. N. 77411
Ingle P. H. B. 78483
Ingram D. J. E. 77318, 77321
Inhoffen H. H. 78246
Ionescu M. 79788
Iovtscheff A. 79833
Ipatiew W. W. 78637
Isensee R. W. 77686
Isitt J. S. 79117 п
Islip H. T. 79726
Isobe I. 78489
Issa I. M. 78403
Itoh J. 77326
Ittner P. 78815
Ivanitzky V. 79356 п
Ivanoff C. 79475
Ivanoff D. 79475
Ivanoff N. 77504
Ivin K. J. 78342
Iwakura Y. 79612 п
Iwanow N. 79341
Iwanow S. M. 78852
Iya K. K. 80081
Iyer V. G. 78993

J

Jack K. H. 77362
Jackman E. A. 77460
Jacobs G. 77894
Jacobs M. B. 79481
Jacquemin W. 77989
Jacquet P. A. 77469
Jaeger K. 80151 п
Jaffe B. 78794
Jäger A. 78980
Jagitsch R. 77857
Jain A. C. 78134, 78139
Jain T. C. 77654
Jakobsen J. L. 79874 п
James A. E. 79389
James A. T. 78398
Jampolski L. M. 79411 п
Janák J. 78608 п
Janežič Ž. 79333
Janovsky H. L. 80126
Janowitz H. C. 79490
Jason A. C. 78594
Jasqué L. 79536
Jayme G. 79746
Jedliński Z. 79839
Jefferson G. D. 79381 п
Jeffreys R. A. 78186
Jeger O. 79424 п
Jennings A. B. 79465 п
Jennissen J. 77625
Jensen J. A. 78690
Jensen O. 79708 п
Jentzsch H. 79737
Jockers K. 78643 п, 78644 п
Jockusch H. 77940
Johannes K. P. 80235
Johnson A. I. 77508
Johnson D. 78958
Johnson D. P. 78538
Johnson E. 79670
Johnson F. C. 79208 п
Johnson F. D. 80344
Johnson H. A. 80304
Johnson J. B. 78547, 78548
Johnson P. D. 77414
Johnson R. A. 78055 Д
Johnson V. A. 79146 п
Johnson W. C. 79384 п
Johnson W. T. 78684
Johnsor J. R. 78072
Johnston H. 79191 п
Johnston J. C. 78901 п
Johnston J. J. 79073
Jokl J. 77780
Joly M. 77808
Jones D. A. 80333
Jones J. E. 79464
Jones W. I. 78977
Jonge A. P. 78519
Jönsson Å. 78120—78123
Jordan D. O. 77684
Joussot-Dubien J. 77330
Joyce A. E. 80051
Joyce A. W. 79288 п
Jung J. 77883
Jungers J. C. 77649
Junghans W. 77526
Jupp W. B. 80230
Juricek G. 79948
Jurist A. E. 79443 п
Jurowska-Wernerowa M. 78521
Justin-Mueller E. 77172, 77177
Juza R. 77360

K

Kabadi M. B. 77794
Kaffer H. 79592 п
Kaganoff S. 79652 п
Kahlert W. 78786
Kahlweit M. 77676
Kaiser E. 79428 п
Kaiser L. 80013
Kajanne П. 79857
Kalberer F. 78045 Д
Kalinowski B. 78982
Kalinowski M. L. 79150 п
Kalisch J. 79491
Kall H. L. 78374 Д
Kaller A. 78789
Kallischnigg R. 79412 п
Kalmus A. 78198
Kamlet J. 79773 п
Kammerer O. F. 77392
Kaneko T. M. 77595
Karger W. W. 78566
Kärnbach K. 79960
Karski R. 78612
Kartha G. 78274
Kase S. 79520
Kaspar E. 79427 п
Kastening B. 77745
Kataoka H. 78242
Katchalski E. 78358
Katchalsky A. 78269
Kattwinkel G. 78980
Katz A. 78231
Katzin L. L. 77298
Kaufmann H. P. 79676, 79860
Kaul C. L. 78181
Kawabe K. 77405
Kawai K. 77306
Kayser W. G. 79223 п
Kazumov N. B. 79981
Keatinge G. F. 80424
Kebrich L. M. 79703 п
Keefe J. H. 79086
Keeker J. H. 77468
Keeling C. D. 78596
Keenan C. W. 77859
Keheren M. 78312
Kekesz L. 79995 К
Keller A. G. 79884
Keller E. 79304 п
Keller W. E. 77489
Kellermann K. 80417
Kelly J. T. 79606 п
Kemula W. 77316
Kendall F. H. 78354
Kendall J. D. 79450, 79873 п
Kennaway T. 78669
Kennedy J. 77787
Kennedy T. 79643 п
Kent P. W. 78215
Kercheval J. W. 77221, 77222
Kerk G. J. M. 78692
Kern W. 78268
Kertess A. F. 77162
Kertesz Z. I. 79900
Kester E. B. 80016
Keyes C. H. 79468 п
Khan N. A. 77612
Khorana M. L. 79388
Kiefer J. 77813
Kijewski W. 78973
Kikuchi R. 77507
Kilpatrick M. 77519
Kimberlin C. N. 79138 п
Kincl F. A. 78598
Kind C. A. 78223
Kinderman E. M. 77269
Kine B. B. 79382 п
King C. V. 77725
King E. L. 77232
King G. R. 79047
King J. A. 78159
King J. R. 79449
King N. 80077
Kirby H. W. 77493
Kirby R. D. 79315
Kirjakka P. 78100
Kirkwood J. G. 77202, 77331
Kirrmann A. 78031 К
Kirsop B. 79908
Kirsten W. 78610
Kiss A. I. 77300
Kitson J. A. 80058
Klaphake W. 79240 п
Klare H. 79785
Klarer J. 79440 п
Kleckner L. 79390
Kleeberg W. 79242 п
Klein F. J. 78750 п
Klein W. 79542
Kleinheins P. 78552
Klenk W. 80150 п
Klickstein H. S. 77144
Klieger P. 78867
Klimek J. W. 78952
Kling G. 80313
Kling G. 80356 п
Klinkhammer F. 79959
Kloppe W. 80120
Klubertanz G. P. 77224
Kmitowa K. 78696 К
Knappwost A. 78497
Knauft R. W. 78836
Kneip T. J. 77744
Knochel W. J. 78927 п
Knopfe E. 78968
Knorr F. 79937, 79949
Kobayashi Y. 78009
Koch P. A. 79781, 79793
Koch R. 79924
Koch T. 79615 п
Koch W. 78647 п
Kochanskv Z. 78126
Kocsanyi L. 80296
Koczy F. 78429
Koegel A. O. 78710
Koenig P. E. 78366 Д
Köhler R. 79233 п
Kohman Z. 79173
Kohn W. 77389
Kohnstam G. 77966
Kokert E. 80195 п
Kolbach P. 79953
Kolbe E. 78660 п
Kolditz L. 77846
Kolinský A. 79577
Kolling H. 79221 п, 79222 п
Komm E. 80147 п
Komodromos N. M. 77718
Koncz S. 77832
Kondo H. 78242
König J. 78639 п
Konopik N. 78407
Kontoleon D. 78799
Köppen N. 78769
Korach M. 78810
Korst W. L. 77350
Kostas G. J. 79503
Kotrla-Hapalova M. 79961
Kotter L. 80092
Kötz G. 79245 п
Koutecký J. 77736, 77737
Kovac G. M. 80048
Kovàcs K. 80271 К
Kowalczyk W. 79492
Kowalewski W. 78995
Kowalski B. 78982
Koyama M. 77347
Koyama T. 77890, 77929
Koyemann H. E. 80229
Kráčmar J. 71371
Kraft H. 79413 п
Kramer R. 79212
Kramers H. C. 77485
Krane W. C. 79554
Krasnec L. 78027
Kratky O. 77802, 78272, 78284, 78310, 78313

Kratzl K. 78204
Krause A. 79531
Krause W. 79227 п
Krauss P. B. 78662 п
Krebs K. H. 79452
Kreglewski A. 77535
Krekel P. 80242
Krepuska J. 79177 к
Krigbaum W. R. 78283
Krogh-Moe J. 77399
Krohs W. 79421 п
Królikiewicz T. 80236
Kroner A. 79060
Krumbein E. 79622 п
Krumholz P. 77854
Kruppa W. J. 79001 п
Krzywicki E. 80165
Krzywicki L. 79514
Kubouchi Y. 78341
Kučera Z. 78490
Küchenmeister H. J. 79445 п
Kuchinke E. 79936
Kuchta P. 79133 п
Kudrnovská-PavlikováE. 78408
Kuhn S. 77953
Kuhn W. 78305
Kulash W. M. 78687
Kulesza C. P. 80128
Kumler W. D. 78172
Küntzel A. 78455
Kunze W. 79803
Kuper A. B. 77473
Kuroda P. K. 77921
Kurtenacker A. 77199
Kurth E. F. 78264
Kushner S. 79291 п
Kutscher U. 79679, 79993
Kutter F. 79954
Kwan T. 77636
Kyi Zu-Yoohg 78167

L

Labash J. A. 77558
Labeille P. 77842
Lablanchy A. 80070
Lacey W. N. 77565
Lačňák 80174
Lacourt M. A. 78431
Lacroix R. 80387
Ladbury J. W. 77599
Ladd E. C. 79247 п
Ladell J. 77378
Laevastu T. 77925
LaForge L. H. 78796
Lagoni H. 79846
Lagowski J. J. 78450
Lahiri D. 78772
Lahourcade B. 79976
Laitinen H. A. 77744
Lall B. S. 78684
Lamb B. 77734
Lamb J. 80263
Lamb W. E. 77282
Lambe J. 77413
Lambert R. 78007
Lamberton A. H. 77954
Lambuth A. L. 79648 п
La Mer V. K. 77540
Lamprecht F. 80033
Lancaster J. K. 79105
Land J. E. 77847
Landais J. 78582
Landqvist N. 77702
Lane A. M. 80343
Lang H. U. 78007
Lang K. 80069
Lang W. 79749
Langbein G. 79299 п
Lang-Dupont M. 77860
Lange G. 78969
Lange H. 79830
Lange P. W. 79718
Langenbeck W. 77941
Langford S. 78684
Lanham W. M. 79244 п
Láníkova J. 78293
Larsen D. W. 77938
Lasky J. S. 78043 д
Laslovszky J. 78498
Laszlo T. S. 79056
Lathrope H. R. 78668
Laughton P. M. 77609
Lavin M. I. 79900
Law J. T. 77435
Lawson C. W. 79504
Lawton E. J. 78344, 78350
Laxminarayana H. 80081
Leaman W. K. 79135 п
Leary R. F. 79695 п
Leblanc M. E. 78202
Lečickij I. M. 80176 к
Lecomte J. 77860, 78220
Leddy J. J. 77869 д
Leditschke H. 79283 п, 79401 п
Le Dizet P. 78214
Lee C. A. 80385
Lee C. C. 77980
Lee D. C. 80315
Lee F. A. 78606
Lee K. S. 77847
Lee R. J. F. 78053 д
Lefaux R. 79551
Lefevre H. W. 77269
Le Fevre R. J. W. 77477
Leffer F. W. 80368 п
Legault R. R. 80054
Lehmann G. 80417
Leighly H. P. 77458
Leighton A. E. 80034
Leistner L. 80100, 80102
Leitch L. C. 78199—78202
Lemanceau B. 77330
Lennartz G. 80212
Leo H. T. 79903 п
Leon S. I. 80037, 80044
Lessor A. E. 77373
Letzig E. 80047
Levey M. 77140
Levi D. W. 78365 д
Levine H. 78487
Levitt A. E. 78445
Levitt B. P. 77575
Levy P. W. 77392, 77662
Lewenstein M. J. 79416 п
Lewin M. 77596
Lewis A. D. 78159
Lewis F. A. 79761
Lewis J. C. 79955
Lewis K. G. 80241
Lewis R. L. 79744
Lewis T. A. 77992
Ley J. B. 77987
Lhomme H. 79758
Libby L. H. 79870 п
Libby W. H. 79466 п
Lidiard A. B. 77444
Lifson S. 78298
Liger J. 78709
Ligett W. B. 79267 п, 79269 п
Lilie H. 78451
Limborg F. 79280 п
Zimido G. E. 77649
Limontschew W. 79722
Linahan T. C. 80388
Lindner M. W. 80119
Lindner R. 77633
Lindström G. 77534
Lineweaver H. 80006
Linicus W. 80242
Linley E. 79632 п
Lipman H. J. 80031
Lipovšćak R. 79049
Lippert E. 77332
Lipsky S. 77658
Liquori A. M. 78518
Litant I. 79192 п
Litherland A. E. 77261
Li Tsi Tieh 78311
Little R. Q. 78052 д
Liveris M. 77945
Livingston F. L. 77784
Livingston R. 77317
Li Yin-Yuan 77393
Ljungström A. B. 80367 п
Llewellyn D. R. 77960, 77992
Lloyd P. 77623
Loc T. B. 78132
Locchi S. 78171
Lodge J. P. 77816
Löffer J. 78778
Lohmann P. 77545
Lombard S. H. 80138 д
Lömker F. 77989
Londergan T. E. 78072
Long D. 77424
Long D. J. G. 79209 п
Long L. M. 79393
Long R. S. 79300 п
Longrée K. 80123
Loon W. 79002 п
Lord R. C. 77309
Lorenz A. 79194 п
Lorenz W. 77705
Loux H. M. 78154
Lovell B. J. 77958
Lovell W. G. 77619
Low W. 77410
Lower E. S. 80025
Lucas R. T. 78780
Lucken E. A. 78163
Ludekens W. L. W. 78385
Ludwig R. 77977
Luft R. 78003
Lukeš R. 78151
Lula R. A. 80221
Lundberg W. O. 80124
Lusby G. R. 77558
Lüthi U. 78037 к
Lüttringhaus A. 77979
Lutz C. 79311
Lutz P. G. 77945
Lynch D. L. 77770
Lynch E. 78745 п

M

Maaß H. 80087
McBee E. T. 79188 п
McBride B. V. 80282 п
McCallum K. J. 77503
McCarley R. E. 78469
McCavin S. 78275
McConnell H. M. 77323
McCormick W. R. 78661
McCoubrey A. O. 77419
McCrossen F. C. 79472 п
McCutcheon J. W. 79859
McDonald R. 77509
McDonald T. R. R. 77378
McDowell W. J. 77859
McElhinney J. 78568
McEvoy F. J. 79279 п
McEwen E. 80010
McEwen W. E. 77996
McGavin S. 78273
McGuire P. 79054
Mach W. J. 77791
Machu W. 77898
Maciejko M. 79770
MacIntyre W. R. 79373 п
MacIver D. S. 77761
McIver H. 79897
McKeag A. H. 77416
McKenzie J. P. 78597
McKisson R. L. 77512
McLaren B. A. 80105
Mac Laren F. H. 79150 п
McLeod H. L. 77963
McQuarrie C. M. 78797
McWilliams J. A. 80333
Maddock A. G. 77502, 77661
Mader E. 79749
Magat M. 78338, 78352
Magne F. C. 79558
Maguire M. H. 78191
Magyar M. 77639
Mahaffy R. A. 80159 п
Mai K. L. 77527
Maine M. M. 77502, 77661
Majer H. 78305
Major A. 78206
Majumdar A. K. 78387
Majumdar S. G. 78515
Makrides A. C. 77718, 77722, 77723
Maksimović R. 80227
Malatesta L. 77865
Malcolm B. R. 78276
Malen C. 78124
Malessan P. 77727
Malhotra P. D. 77887
Maloof S. R. 78559
Malowan J. E. 79380 п
Malter L. 79843
Mancini C. 78291
Manescu I. 77281
Manfredi R. E. 78795
Mann F. G. 78189
Mann J. 78354
Manoušek O. 77746
Manowitz B. 77656
Mantell C. L. 80337
Manton B. G. 79065
Mapes J. E. 80022
Mapstone G. E. 79051
March N. H. 77444
Marchetti C. 80190
Marcus A. D. 79385
Marcus J. 78775
Marcus R. A. 77706
Marcus R. J. 77569
Marcus S. 80164
Mare P. B. D. 77960, 77966
Marécoff N. 79475
Marenus W. J. 80145 п
Margoshes M. 78554
Marini Bettolo G. B. 78250
Mark H. 79527
Marsh G. L. 79977
Marsh N. H. 79285 п
Marsh P. B. 79312
Markunas P. C. 78370
Marshall C. A. 78295
Marshall C. E. 78975
Marshall H. B. 80173
Marshall H. S. B. 77580
Marshall J. B. 77223
Marshall W. R. 80327, 80342
Marszak I. 78068
Martell A. E. 77680
Martens S. C. 79651 п
Martens T. F. 78072
Martin A. J. 79219 п
Martin B. J. A. 79519
Martin C. W. G. 79026
Martin F. 79198 п
Martin H. C. 77274
Martin J. J. 78731
Martin L. F. 79558, 79888
Martin R. J. L. 77613
Marutani T. 79686
Marvel C. S. 78073
Marvin D. N. 79796
Marwedel G. 79677
Marzullo S. 78794
Masi J. F. 77480
Mason M. G. 80442
Massey P. J. 79640
Mässing W. 78679
Matagrin A. 79750
Mathai K. U. 77594
Mathias E. V. 80263
Mathieson A. R. 77684
Mathieu J. P. 77400
Mathis W. 78681
Matoušek L. 78286
Matoušek M. 78878
Matsui Y. 78285
Mattano L. A. 79261 п
Matthews C. N. 77965
Matthews J. B. 79161 п
Matthews W. S. A. 79726
Matthias B. T. 77423
Matti J. 78104
Matty S. 77684
Maurice M. 80040, 80045
Maushart R. 77542

Mauther H. G. 78172
Mauvissean P. 79799
Mavroides J. G. 77478
Maxwell B. 78323
Mayfield F. D. 80315
Meacock G. 79783
Mehta A. C. 78141
Meier H. 78643 п, 78644 п
Meigs R. A. 78223
Meininger F. 79296
Meissner J. 78570
Meister A. 78529
Meites L. 78528
Meites T. 78528
Meitner W. 79329
Méker G. 78754
Melamed N. T. 77415
Melamed S. 79292 п
Mele A. 78518
Mellon M. G. 78412
Meltzer R. I. 78159
Menčik Z. 78293
Menis O. 78468
Meoc A. U. 79786
Mercer R. S. 78736
Merola G. V. 79312
Merrill E. W. 78297
Merritt L. L. 77373, 77380
Mertens W. 79242 п
Merwe H. C. 80118
Merz W. J. 77423
Meschino J. A. 77968
Meshitsuka G. 78285
Mester L. 78206
Meyer G. 79668
Meyer K. M. 78611
Mialki W. 77217
Michajlov N. A. 80176 к
Michal J. 78399
Micheel F. 78253
Michelbacher A. E. 78688
Michels F. 77918
Michl H. 77781
Micka K. 77740
Middendorf L. 79447 п
Migeotte P. G. 78774
Mihalcu M. 80268
Miler E. 78127
Milinković M. 78708
Millard E. H. 79185 п
Miller A. 80321
Miller A. A. 78350
Miller B. 78044 д
Miller C. A. 79393 п
Miller C. B. 79192 п
Miller C. O. 79248 п
Miller D. G. 78322
Miller J. 77944, 77945
Miller J. L. H. R. 79952
Miller R. G. J. 78316
Miller R. L. 78317
Miller W. A. 80007
Millington R. J. 77670
Mills G. A. 79035
Mills M. 80400
Millson H. E. 78145
Milsted J. 77271
Minárik E. 79986
Mindermann F. 78188
Minto W. L. 77886
Mira J. 77289
Miranda H. 79485
Mirov N. T. 79725
Misener A. D. 78581
Mitchell A. M. J. 77498
Mitchell J. 77382
Mitra D. K. 77699
Miyauchi D. T. 80114
Mizuno G. R. 80124
Moates G. H. 77454
Mock R. A. 78295
Möckel F. 77705
Mod R. R. 79558
Model E. 78704 п
Moe O. A. 79906 п
Mohajir A. 78664
Mohr K. 78238, 78240
Molinari E. 77624
Molnar I. 78737
Momotani M. 77536
Monfils A. 77401
Monica R. E. 78323
Monroe E. S. 80290
Monsheimer R. 78455
Monson L. T. 80186 п
Montequdet G. 78364
Montmory R. 77459
Montorfano N. 79673
Moore A. M. 78169
Moore G. Z. 80315
Moore H. 78770
Moore R. J. 79281 п
Moorman J. M. 79040
Morello B. 78411
Morgan K. Z. 80426
Morini M. 79877
Morita Y. 77881
Morningstar M. G. 79229 п
Morris A. L. 77604
Morrison W. S. 78729
Morse A. T. 78202
Morton R. J. 80429
Mosher R. A. 79581 п
Moskowitz D. 77356
Mosna E. 78682
Moss T. S. 77428
Mottern H. O. 79183 п
Mould D. L. 78218
Moyle M. 78004
Muchlenow I. P. 80287
Mueller E. R. 79681
Muetteries E. L. 79190 п, 79193 п
Muggler H. 80421
Mühlbauer F. 79309 п
Mukaiyama T. 78009
Mukerjee L. N. 77811
Mukerjee S. K. 78138
Mukherjee S. N. 77799
Müller A. 79578
Müller E. 77978
Müller E. 78949 п
Müller W. 78725
Mulliken R. S. 77288
Mulvaney J. F. 79277 п
Munch R. H. 77481
Municio A. M. 78254
Munro L. A. 77236
Munro W. P. 79288 п
Murakawa K. 77285
Murata H. 77306
Murdoch R. 80339
Murthi N. N. K. 79817
Murty P. S. 77525
Musgrave W. K. R. 78512
Mussa I. K. C. 78353
Musselman J. M. 79158 п
Muth B. R. 77300
Muto H. 79918
Myers G. E. 77783
Myers W. R. 79550

N

Nace D. M. 79678
Nace H. R. 77968
Naczynski J. 78973
Nadel M. 78732
Nadolski J. 79168
Naegeli C. 78030 к
Nagel R. 80440
Nagelschmidt G. 78502
Nagy A. 77448
Nagy L. 78391
Nagy R. 80196
Nagy Z. 78400
Nair C. K. N. 77500
Nakahara F. 78923 п
Nakatsu K. 77536
Namba K. 77747
Nandi U. S. 77603
Nancollas G. H. 77538
Napolitan D. S. 80222
Narayana Rao M. 79892
Nasini A. 77188
Natta G. 77187
Naves Y. R. 78219—78221
Navrátil J. 80065
Nay E. V. 79947
Nederveen G. 79759
Nedey G. 79524
Nehring E. 80104
Nehring O. 77687
Neimann W. 78912 п
Nekola W. 79946
Nelson A. I. 80053, 80054, 80063
Nelson J. F. 79869 п
Nelson J. W. 80281 п
Nelson W. T. 77531
Némec 80174
Nemir C. T. 79630 п
Nemmers R. J. 79041
Nenadović M. 78988
Neri A. 80076
Neugebauer W. 79469 п
Neumann K. 77520
Nevers A. D. 80433
Nevitt T. D. 77982, 77984
New A. A. 79584 п
Newbold G. T. 78109
Newby H. 79590 п
Newcombe A. G. 80173
Newcomer J. S. 78705 п
Newell J. G. 79969
Newey H. A. 79608 п
Nibi G. 80447
Nichol R. J. 79201 п
Nichols W. B. 77523
Nicholson A. J. C. 78004
Nicholson D. E. 77644
Nicholson E. W. S. 79143 п
Nicholson O. P. 78829
Niederehe H. 80095
Nielsch W. 78464
Nierychlewski T. 79770
Nieto F. 78423
Niewodniczánski H. 77192
Nightingale E. R. 78590
Niinivaara F. P. 80086
Nilson M. E. 78088
Noebels H. J. 80379
Noeske H. 79221 п, 79222 п
Nogare S. D. 78523
Nolte H. J. 78795
Noorduyn J. 79120 п
Noortgaete C. H. 79922
Norclifte D. C. 80437
North A. C. T. 78273
Norton H. W. 80054
Norymberski J. K. 78227
Nottebohn C. L. 79815 п
Nowick A. S. 77412
Noyes R. M. 77651
Nuttall R. L. 77480
Nyholm R. S. 77296, 77820

O

Oana S. 77911
Oatley C. W. 77411
Obashi M. 77491
Obata Y. 79686
Oberberg W. 79675
Oborin B. N. 78852
O'Boyle C. J. 79200 п
O'Callaghan J. R. 80010
O'Connor D. J. 77758
Odasz F. B. 79057
O'Donoghue J. P. 79753
Oifret S. 77436
Ogawa S. 77387
Ogawa T. 78641
Ognianoff I. 79475
Ohl F. 79854
Oksala T. O. 79473
Olah G. 77953
Olbrich G. 78396
Olbrich H. 79963
Oldham S. C. 80015
Olivari L. 79848
Olson E. C. 78459
Oltvanyi F. 80122
Oniţiu T. 78369
Onyon P. F. 78337
Opp K. 77360
Oppenheimer C. 78030 к
Oppenoorth F. J. 78680, 78689
Oršić I. 79043
Orthmann H. J. 78319
Osada K. 77421
Osborne R. T. 77212
Oshima T. 77536
Osol A. 79390, 79755
Othmer D. F. 79819
Otte K. 77997
Overberger C. G. 78345
Owen W. R. 79476
Ozaki S. 78009

P

Pacault A. 77330
Packer R. K. 77631
Padbury J. J. 79604 п
Padovani C. 77188
Page G. A. 78265
Pagenstedt B. 80012
Paine F. A. 80232
Palazzo F. C. 79740
Palit S. R. 77603
Palko A. A. 77496
Palomo Coll A. L. 78156
Panik I. M. 79379 п
Pánkova M. 78177, 78178
Pann A. F. 80427
Paoloni A. 78850
Paoloni L. 77290
Pappas N. 77968
Paquin A. M. 79217 п
Paquot C. 79827
Pariaud J. C. 77842
Paris H. 78537
Pâris R. A. 78377
Park H. F. 79231 п
Parkányi C. 77746
Parkyn B. 79566
Parry G. A. 79161 п
Partmann W. 80107
Parzen G. 77390
Pascu M. 80414
Pasedach H. 79213 п
Passinen K. 77805
Passmore L. W. 79989
Pastor R. C. 77320
Paszkowski M. 78025 к
Patron A. 80057
Patt P. 78248
Patterson D. C. 80061
Patterson P. D. 79515
Patterson R. E. 77552
Patton B. J. 77277
Paul E. B. 77261
Paulevé J. 77451
Pauls J. T. 79068
Pavlin R. J. 79760
Pawtowski S. 78837
Payne C. J. 77466
Pazur J. H. 78217
Pearce G. W. 78690
Pearson J. 80424
Pearson R. B. 77960
Pedersen C. 78083
Pedler A. E. 77580
Pěknice J. R. 80004
Pektor V. 80167
Pellerin F. 78524
Pelletier J. 80416
Pemsel H. 80208 п
Penner S. S. 77621
Pennington W. A. 80323
Penot D. 77400
Percival E. 78208
Perlman I. 77268, 77275
Pernarowski M. 79386
Peroni C. 79371 п
Perovici C. 77752
Perri J. M. 80460 п
Perrier M. 78104
Perrine T. D. 78605
Perry A. S. 78690
Perry R. I. 80261
Perry S. F. 79123 п
Perthuis E. 79094
Peruchon de Brochard J. 80155 п
Perutz M. F. 78277
Pesteil P. 77304

Petch N. J. 77775
Peters W. 78960
Peterson E. P. 79703 П
Peterson H. C. 80341
Peterson J. 78438
Peterson M. D. 77492
Petit J. 79667
Petrangeli B. 78518
Pettersson A. V. 78555
Pettersson H. 77928
Petzoldt H. 79991
Peynaud E. 79975
Pfeiffer R. R. 77379
Pfeil E. 77989
Pfister A. 78383
Pfleiderer H. 77349
Pfohe H. 78749 П
Philibert B. J. 80209
Phillips G. 77498
Phillips M. 80121
Phillips N. W. F. 77553
Philipps S. D. 78897 П
Planka M. 78701 П
Piccard A. 77543
Pick J. 77532
Pien J. 78546
Pienta J. 79385
Pieroen A. P. 77517
Pierrey J. 80256
Pietsch H. 79233 П
Pilar A. J. 80168
Pilz I. 78284
Pinkney P. S. 79602 П
Pino P. 77302
Pinte C. 79798
Pinter T. 77539
Piontelli R. 77708
Pippard A. B. 77420
Piratzky W. 79957
Pizzarello F. A. 77395
Pizzarello R. A. 79702 П
Plank C. J. 79128 П
Plas F. J. F. 79580 П
Plath E. 79721
Plath L. 79721
Platt H. 79389
Platz G. M. 79087
Płazek E. 78026 К
Ploppa M. 78981
Plötze E. 77813
Plunkett M. A. 77927
Plusjé M. H. R. J. 78670
Pochhali L. 77799
Pohl J. 97014
Pohloudek-Fabini R. 80029
Polčin J. 78526
Polej B. 77696
Politi I. 80074
Pollard E. H. 77580
Pollermann M. 77542
Polley M. H. 77774
Polly O. L. 79210 П
Pölnitz W. F. 79421 П
Ponder B. W. 77939
Ponte J. G. 80024
Pope R. 80213
Pople J. A. 77324
Popow K. 78844
Porod G. 77802
Porter F. W. B. 79116 П, 79117 П, 79132 П
Posey F. A. 77853
Post B. 77356
Postman B. F. 78735
Potter O. 77147
Potterat M. 77779
Poulet H. 77406
Poulson C. A. 78974
Powers D. H. 77990
Powles J. G. 77329
Pozin M. E. 80287
Prahl K. 80346
Prasad R. N. 78103
Prasada Rao G. H. S. V. 77887
Pratt B. C. 79602 П
Pratt E. F. 77967
Pratt J. W. 78212
Pratt H. R. C. 80333, 80339
Pražák J. 78876
Prelog V. 77970, 77971
Preston R. D. 78308
Prestt B. M. 77966
Price E. O. 77847
Price H. A. 79054
Price J. A. 79604 П
Prins W. 77803, 78299
Pritchard J. G. 77960
Procháska F. 78831
Procopio M. 79983
Protekta J. 79754
Pryce M. H. L. 77259
Pryor M. J. 77719
Puente H. A. 77136
Pufahl A. E. 79659
Pulawski Z. 80435
Pulwer H. 78663
Pummerer R. 79296
Pussell R. A. 77315
Putnam R. C. 80169
Putte W. L. 80369 П
Pyle G. L. 77267

Q

Quill L. L. 77493
Quin D. C. 79265 П
Quintard N. 78953

R

Radakovič I. 80227
Raeithel H. 79835
Raghava R. S. V. 78436
Raichle L. 80356 П
Raimann E. Z. 80038
Rains T. C. 78468
Rainu A. 78891 К
Raj H. 78860
Rajagopalan T. R. 78138
Rakestraw N. W. 77927
Ralph C. 78161
Ramachandran G. N. 78274
Ramage W. D. 80016
Ramanathan V. 78264
Ramanjaneyulu J. V. S. 78379
Ramanujam V. V. 78422
Rama Rao G. 79892
Ramchander G. 79911
Rammler E. 78968, 78983
Ramos V. P. 78691
Rance G. H. 79600 П
Randall D. 77552
Randall J. T. 78272
Randall M. 78713
Rankoff G. 79833
Rao B. S. V. R. 78444
Rao C. L. A. 78327
Rao C. V. 77525, 77529
Rao K. V. K. 77522, 77525
Rao M. N. 77522
Rao M. R. A. 78665
Rao R. V. G. S. 77381
Rao S. N. 79887
Raspé G. 78246
Rauch E. 77175
Räuchle A. 79317
Raudenbusch H. 79081
Rautenstrauchs S. 78025 К
Ravet R. 80434
Ray F. E. 78205
Raynor S. 77273
Reamer H. H. 77523, 77565
Rebenstock A. 79469 П
Redfield A. G. 77450
Reed L. 78779
Reich G. 80182 П
Reich I. 77804
Reichert H. 79776
Reichherzer R. 78360
Reichstein T. 78230, 78232—78236, 78238, 78240
Reid J. 79313
Reid R. J. 79650 П
Reilly J. 77204
Reilly T. H. 79687
Reilly W. L. 78133
Reinbach R. 77823
Reinhardt H. 77513
Reinhardt R. M. 79313
Relyea D. I. 77938
Rembaum A. 77586
Remeika J. P. 77423
Remond J. 78630
Remy H. 77366
Renaud R. 78199—78201
Renault J. 78524
Renner U. 79268 П
Rennerfelt E. 79734
Rennhard H. H. 78040 Д
Renshaw W. G. 80221
Rentz A. 79730
Renzoni R. 80190
Repa A. G. 78884 К
Reppe W. 79213 П
Res M. 78776
Rey M. 78925 П
Rheinboldt H. 78193, 78194
Rhuland L. 79435 П
Rhuland L. E. 79435 П
Ricca M. 77749
Rich L. G. 78957
Richard J. M. 77926
Richardson J. O. 79017
Richter A. F. 77194
Richter M. 77941
Richter R. 79196 П
Richter W. 78820
Richtmyer N. K. 78212
Rick A. W. 79069, 79671
Riddle E. H. 79175
Ride R. N. 77724
Rieck G. D. 77467
Riedel W. 78898 П
Rieder M. 78800
Riemenschneider R W. 79850
Riemenschneider W. 79274 П
Rieveschl G. 79278 П
Rigot H. 79797
Riiber O. 79748
Rinckoff J. B. 79001 П
Rinehart W. G. 80235
Ripley G. W. 78308
Risaliti A. 78157
Ritchie P. D. 77581
Rittman. A. 77898
Rius A. 79840
Rivolta B. 77708
Roach D. A. 79017
Roberts A. G. 80294
Roberts E. J. 79558, 79888
Roberts J. D. 77980, 78018
Roberts J. P. 77460
Roberts M. H. 78855
Roberts R. L. 80016
Roberts S. L. 77220
Robertson E. R. 78339
Robertson G. R. 78583
Robertson R. E. 77609
Robinet M. 79342
Robinson C. 78281
Robinson R. 78001
Robu I. V. 80332
Rocha H. J. 80212
Rochas P. 79798
Rodel W. 79067
Roder O. 79662
Rodgers G. F. 79264 П
Roelen O. 79195 П, 79198 П
Roger P. 77293
Rogers A. O. 79237 П
Rogers J. D. 78946
Rogers L. H. 80392
Rohden C. 78648 П
Röhm W. 79533
Röhsler K. 78284
Romagnoli G. 80383
Romberg J. W. 80286 П
Ronicke 80454
Rösch M. 78312
Röscheisen G. 77978
Rose A J. 77340
Rose B. 77271
Rosenberg A. 77311
Rosenberg D. U. 80288
Rosenthaler L. 79909
Rosenwasser H. 77662
Roseo L. 80190
Rosnati L. 77776
Rosner R. 78360
Ross C. 79089
Ross J. M. 78265
Ross R. M. 78090
Rossi S. 78182
Rossini F. D. 78063
Rostoker N. 77389
Roszak W. 78861
Roth F. L. 79511
Roth R. S. 78794
Rothe O. 78021
Rothemann K. 79493
Rothman A. J. 77488
Rothman E. S. 78229, 79866 П
Rotsch A. 80027
Roubert J. 79985
Roux P. L. 79316
Roux Y. 78599
Rowe J. J. 78487
Rowland R. A. 77376
Roy A. K. 78979
Royals E. E. 78103
Royen A. H. H. 79759
Royen P. 77513, 77642
Rutidge E. A. D. 78879
Rubin A. 77813
Rubin B. 77454
Rubinstein M. 78727, 78734
Ruch J. W. 78636
Ruciński J. 79514
Ruckenstein E. 80302
Rudershausen C. G. 79046
Rudolph G. G. 77492
Rudy H. 80180 П
Rudzinska J. 78973
Rüetschi P. 77589
Ruiter L. I. 77514
Rulfs C. L. 78450
Runge F. 78082
Ruppert A. 79943
Ruschig H. 79421 П, 79426 П, 79432 П
Rushton J. H. 79036
Ruskin S. L. 79419 П
Russell P. B. 77952
Ruston H. J.. 80399
Rutherford H. A. 79315
Rutkowski J. 79754
Ružđić I. 78426
Ruzicka L. 79424 П
Rydberg B. 78392
Rydberg J. 78392
Ryland A. L. 77382
Rzymkowski J. 79463 П

S

Saalfeld H. 77359
Sabo S. 79478
Sacco A. 77865
Sachsse H. 79738
Sachtler W. M. H. 77427
Saenz Lascano Ruiz I. M. 80073
Sage B. H. 77523, 77565
Saha N. G. 77603
Saint-Guily B. 77674
Salač V. 79933, 79965
Salé B. 79094
Saletore S. A. 79841
Saller W. 79956
Salmon O. N. 77552
Salt F. E. 79265 П
Salutsky M. L. 77493
Salyer D. 78466
Salzmann G. 79570

Samara P. L. 79884
Samec M. 78992
Samhammer E. 79846
Sanchis Batalla A. 79731
Sanders J. V. 77758
Sanders W. B. 77212
Sandri G. C. 78533
Sanengen A. 77206
Sanger M. J. 79945
Santelli E. 79821
Sapgir S. 78954
Sargrove J. A. 80378
Sarma D. V. N. 78444
Sarma T. P. 78436
Sarnowski M. 77533
Sasse E. 79145 П
Sastry A. V. R. 77884
Sato S. 77287
Sato S. 77567
Saubestre E. B. 78720
Saul W. 79632 П
Saunders W. H. 77980
Sauter E. A. 80105
Sauve D. M. 78051 Д
Savel P. 77276
Savur G. R. 80046
Savul M. 79661
Sawada M. 77491
Sawada S. 77405
Sawicki E. 78205
Sawicki J. 77258
Schaeppi W. H. 78039 П
Schäfer G. 79259 П
Schäfer H. G. 77203
Schäfer J. 79004 П
Schafroth M. R. 77255
Schaub F. 78676 П, 80365 П
Schauenstein E. 78284
Schaufelberger F. A. 77858
Schenck M. 79427 П
Schenke G. A. 80409 П
Scherer O. 79232 П
Scherwood P. W. 79174
Schetty G. 78704 П
Schetty O. 80042
Schick K. 80142 Д
Schie A. J. 79769
Schiebold E. 78880
Schindler O. 78236—78240
Schittenhelm R. 80269
Schlack P. 79809 П
Schlapfer W. 80003
Schlegel H. 78802
Schlenker F. 79620 П
Schlicht R. 79505
Schlintz H. 78867
Schlittler E. 79406 П
Schmatloch A. 78675 П, 78676 П
Schmid H. 77986
Schmid R. 78042 Д
Schmidhofer T. 80092
Schmidt E. 80303
Schmidt F. 80204 П
Schmidt G. 80205 П
Schmidt G. M. J. 77378
Schmidt H. 78638 П
Schmidt H. 78660 П, 79447 П
Schmidt J. 78029 К
Schmidt J. 80372 П
Schmidt K. H. 78997 Д
Schmidt M. P. 79469 П
Schmidt O. T. 78260—78262
Schmidt W. D. 79147 П
Schmidt-Thome J. 79426 П
Schmitt F. 79483
Schmitz-Dumont O. 77363
Schmölzer A. 77917
Schneer C. J. 77346
Schneid A. F. 79702 П
Schneider H. G. 79582 П
Schneider J. 78654 П
Schneider R. 79341
Schneider R. 80360 П
Schneider W. 78245
Schnitzler H. 80351 П
Schnur F. 78627 П
Schock R. U. 79436 П
Schoen J. 77588
Schoen W. 79649 П
Schoenbaun A. W. 80157 П
Schoenmakers P. J. 80369 П
Schollenberger C. S. 79229 П
Scholz C. R. 79403 П
Schön W. 79320
Schoof H. F. 78681
Schoon T. G. F. 77793
Schöpf C. 77997
Schotte L. 77311, 78095
Schrader G. 79414 П
Schrag G. 78651 П
Schreiner P. 78756
Schroeder D. 77375
Schroeder E. 77380
Schulek E. 78471
Schulenberg F. 80320
Schulerud A. 80023
Schuller H. 77757
Schulman J. H. 79669
Schultheis A. 78902 П
Schultheis P. 78902 П
Schultz O. E. 78395
Schulz E. O. 78785
Schulze W. 77246 К
Schussler M. 80222
Schuster J. 80033
Schutz J. M. 79523 П
Schwab G. M. 77638
Schwanzer P. 79324
Schwartz H. M. 79927
Schwartz L. 80422
Schwartzman L. H. 77974
Schwarz F. 79141 П
Schwarz H. 79487
Schwarzkopf O. 79257 П
Schweers W. 78204
Schweisheimer W. 79486
Schweisheimer W. 80423
Schweitzer P. H. 77620
Schwenkedel S. 79802
Schwenzon K. 79729
Schwier F. 80218
Schwiete H. E. 78763
Scienska J. 77533
Sclar R. N. 80127
Scott R. B. 77962—77964
Seanor J. G. 78805
Sears P. G. 77682
Sedláček B. 78286
Sedlmeier H. 80092
Seel F. 77836
Seelig H. S. 79258 П
Segura M. A. 79119 П
Sehgal I. M. 78140, 78142
Seidler C. 79592 П
Seidler H. 77701
Seki S. 77536
Sekora A. 78284
Sellers E. S. 77215
Semenow D. A. 78018
Sender-Lapińska I. 79754
Senftle F. E. 77769
Sen-Sik M. 77436
Seroneit A. 78451
Serra R. 78157
Seshadri T. R. 78134, 78138—78143
Sessler A. M. 77284
Šestakovova I. S. 80176 К
Seubold F. H. 77308
Severs E. T. 79540
Sevon J. 78659 П
Seymour D. C. 79587 П—79589 П
Shah G. Z. 77260
Shalit H. 79130 П
Shalitin Y. 78358
Shamp J. E. 79713 П
Shane N. C. 79334
Shapiro H. 79254 П
Sharma N. N. 78525
Shartsis L. 78753
Shaw G. 78191
Shaw W. H. R. 77598
Shea J. A. 78924 П
Sheard D. R. 78342
Shearer N. H. 79215 П
Shedd H. W. 80325
Sheffield J. V. 79057
Shermer H. F. 78753
Sherwood P. W. 79018, 79171
Shipp H. 78602
Shipton P. 80005
Shiraiwa T. 77491
Shoemaker B. H. 79260 П
Shrader M. O. 79277 П
Shryne T. M. 78049 Д
Shukla B. K. 78379
Shuler K. E. 77618
Shull G. M. 79907
Sicher J. 78175—78180
Sicilio G. 77492
Siddiqui S. 79000 П
Sideri C. N. 79755
Siemes W. 80291
Sigg H. P. 78232, 78233
Sigtermans A. A I. 79546
Sigwart K. 80360 П
Sijpesteijn A. K. 78692
Silander K. 78263
Silcocks C. G. 77577
Sillén L. G. 77247 К
Sils V. 77391
Silva Lacaz P. 78021
Silver A. 79332
Silver D. Z. 78592
Silversmith E. F. 77981, 77985, 78048 Д
Silverton J. V. 77386
Silvestri M. 80190
Silvestroni P. 77739
Šiman H. 80065
Simcock J. H. 78793
Šimek Z. 77249 К
Simerská M. 77337
Simms J. A. 77975
Simon V. 78390
Simons J. P. 80424
Simpson J. I. 80052
Simpson T. P. 79128 П
Singer F. 78812
Singer N. 77681
Singer S. F. 77872
Singh B. 78382
Singh S. 78382
Singleton R. H. 77553
Sinha A. K. 78150
Sinton J. S. 79525
Sircar A. K. 77797
Širola J. 49043
Šiške V. 77239 К
Sittig M. 80450
Sitzler R. R. 79206 П
Sivarajan S. R. 77381
Sixma F. L. J. 77998
Skalkeas B. G. 79348 П
Škaric V. 78127
Skirrow G. 77626
Skledar S. 78892
Skogen N. 77814
Slaviček E. 80307
Slawinski E. J. 78317
Slayter G. 78897 П
Smakula A. 77391
Smiatek G. 79345
Smiley N. B. 79919
Šmirous K. 77831
Smith A. C. 79599 П
Smith A. Q. 80248
Smith B. J. H. F. 80411
Smith C. K. 80071, 80082
Smith C. W. 79246 П
Smith D. C. 80235
Smith D. C. C. 78207
Smith F. A. 79253 П
Smith F. H. 80244
Smith I. 77777
Smith I. J. 80441
Smith K. M. G. 77647 Д
Smith P. L. 79244 П
Smith R. L. 77229
Smith W. F. 78699 П
Smith W. R. 77774
Smoluchowski R. 77393
Smull M. L. 80007
Snedze A. A. 79693 К
Sneed M. C. 77866
Snell E. E. 78153
Snow H. 78897 П
Snyder R. H. 79627 П
Söderberg O. 77805
Sodomann H. 79194 П
Sohngen R. 79025
Sojka J. 78624
Sokol L. 78479
Solin V. 78962
Soltész G. 79064
Sommer L. H. 79243 П
Sommer S. 79455
Sondij F. 78765
Sood S. P. 78346
Soto M. 77815
Soulillou A. 79743
Soutif M. 77335
Sowards D. M. 78469
Spanzaro F. 80099
Spauschus H. O. 77632
Speakman J. B. 79316
Spector M. 77578
Speier J. L. 79275 П
Speroni G. 77302
Spiess H. G. 78809
Spillane L. J. 79223 П
Spitnik P. 78269
Spode E. 77655
Sporkenbach 78813
Sprecher M. 78050 Д
Spring S. 78711
Springall H. D. 77204
Spruance F. P. 80276 П
Spurlock B. H. 80457
Squires W. 80361 П
Srinivasan N. R. 77693
Srivastava S. N. 77811
Stacey M. 77204, 77782
Stadelmán W. J. 80105
Stang L. G. 77273
Stangacilović D. 80191
Stangalini L. 79641 П
Stange R. 77703
Stanners J. F. 80211
Stannett V. 78346
Staritzky E. 77352, 77355, 77364, 77367—77372
Starlinger H. 80417
Staronka W. 77242
Stastny F. 79529, 79572
State C. W. 78697 Д
Stather F. 80182 П
Staveley C. M. 78131
Staverman A. J. 78267
Steacie E. W. R. 77652
Stefănescu A. 79801
Stein L. 77862
Stein L. 79432 П
Stein R. 77950
Stein R. S. 78311
Steinberg M. P. 80054, 80063
Steinberger I. T. 77410
Steinmann H. 80366 П
Steinhoff E. 78918 П
Stepek Z. 79103
Stephen M. J. 77574
Stephens F. S. 77268
Stephenson A. 78633
Stern K. H. 77680
Stern M. 77716, 77717
Stern S. 80343
Stevens C. M. 77267
Stevens R. G. 79021
Stevenson D. H. 79035
Stewart C. T. 79537
Stiehler R. D. 79511
Stijntjes G. J. F 79055
Stillman A. L. 78677 П

Stitt F. 79955
Stober K. E. 79583 п
Stock J. A. 78249
Stock M. 80353 п
Stöcker E. 79339
Stojanac Ž. 78127
Stokey S. D. 78895 п
Stokinger H. E. 80418, 80436
Stosick A. J. 79088
Strachan C. C. 80058
Strachota J. 80172
Štráfelda F. 77696, 77697
Stralen S. J. D. 80311
Straten H. A. C. 78491
Stratford R. K. 79010
Stratmann W. 80143 п
Straub W. 79512
Straumanis M. E. 80223
Street J. M. 79521 п
Strock L. W. 77357
Stromberg R. R. 80161—80163
Strube I. 77135
Struckhoff H. J. 78730
Strughold H. 77871
Struxness E. G. 80429
Stubbs A. E. 77161
Stueber G. E. 79229 п
Stull D. R. 77509
Stüpel H. 79855
Sturtevant J. M. 77614
Style D. W. G. 77584
Subit M. 79096
Subrahmanyan V. 79892
Sugarman N. 77273
Šugi J. 78641
Suhrmann R. 77765
Sukava A. J. 77712
Sulc J. 80065
Sullivan E. P. A. 77477
Sullivan R. D. 79160 п
Sullivan W. E. 79379 п
Summers D. 77584
Sundaram N. 78993
Sundman F. V. 78659 п
Sundstrom K. V. 78113
Sunthankar S. V. 78015
Suter H. 79284 п
Sutherland J. D. 78597
Sutherland M. D. 79476
Suzuki J. 79612 п
Suzuki K. 77747
Suzuki S. 79905 п
Svarz J. 79428 п
Svoboda M. 78176, 78178—78180
Swain T. 78606
Swaminathan M. 79892
Swaminathan S. 77381
Swaminathan V. S. 79023
Swärd G. 79538
Swatosch L. 79101
Sweet T. R. 78466
Swerdlow M. 80161, 80163
Swern D. 79557
Swieczkowski C. 79767
Swinehart D. F. 78439
Swinton E. A. 80340
Synge R. L. M. 78218
Szabó Z. G. 74394
Szakács M. 78471
Szakács O. 78471
Szántó S. 77832
Szczygieł A. 80002
Szebenyi I. 79053
Szlachtun A. J. 79537
Sznajder J. 79173
Szpilfogel S. A. 78226
Szwarc M. 77586, 78346, 78347

T

Tachiki M. 77405
Tait G. W. C. 77501
Takaki H. 77347
Talet P. A. 79694 п
Talik T. 78158
Talik Z. 78158
Tamm C. 78230, 78232, 78234, 78235
Tapp T. C. 80244
Tarasov B. V. 78884 К
Tarat E. J. 80287
Tarbell D. S. 77990, 78265
Tarjan I. 77455
Taschek R. F. 77274
Taube H. 77853
Täufel K. 80029
Tawney P. O. 79596 п, 79627 п
Taylor A. W. C. 79271 п
Taylor C. C. 79903 п
Taylor E. C. 78154
Taylor E. H. 77572
Taylor G. E. 79230 п
Taylor H. T. 77959
Taylor J. E. 79329
Taylor M. E. 78129
Techel E. 80391
Tegart W. J. M. G. 77348
Temmer G. M. 77263
Temperley H. N. V. 78279
Tendille G. 78420
Teodorowicz W. P. 78637
Terrell J. 77274
Teuber W. 79176
Težak-Jenic V. 78126
Theis W. R. 77254
Thilo E. 77245 К, 77837
Thomas J. W. 80358 п
Thomas W. J. O. 77292
Thomas W. M. 79605 п
Thompson A. B. 78320
Thompson B. R. 78343
Thompson H. W. 77315
Thompson J. H. 80016
Thompson T. G. 77925
Thomson A. G. 79526
Thomson C. H. 78169
Thomson E. W. 77213
Thornton D. P. 79045
Thornton J. D. 80339
Throssell J. J. 78346
Thurman P. J. 79187 п
Ticozzi R. 79555
Tiefenthal H. E. 78133
Tiers G. V. D. 78196
Tihomirov A. V. 79693 К
Timmler H. 79268 п
Tinker J. F. 78102
Tirouflet J. 77748
Titus L. 80194 п
Titze H. 78429
Tobolsky A. V. 78321
Tödt F. 80270 К
Toles G. E. 79968
Tomita M. 78099
Tomlinson J. 78799
Tomlinson T. G. 78956
Tomonari T. 79794
Tootill J. P. R. 78535
Torii T. 78467
Tóth K. 74394
Touloukian Y. S. 77480
Tow D. J. 80317
Toy G. R. 78144
Trautmann S. 77678
Trebitsch F. 79240 п
Treiber E. 79749
Trementozzi Q. A. 79154 п
Trense R. V. 80349 Д
Trepp S. G. 79644 п
Tressler D. K. 80050
Trevissoi C. 77530
Trexler P. C. 80183 п
Triebenekr J. 79692 К
Trisler J. C. 77939
Trivedi A. K. M. 77798
Trojer F. 78835
Tromp K. F. 80364 п
Tromszczynski J. 78973
Trout G. M. 80071, 80082
Truce W. E. 77975
Trusler R. B. 79714 п
Trzebiatowski W. 77819
Tschinkel J. G. 79085
Tsubomura H. 77333
Tsutsumi K. 77491
Tuddenham W. M. 77641
Tufts B. J. 77816
Tulagin V. 79273 п
Tumarkina E. S. 80287
Turchányi G. 77455
Turkevich A. 77273
Turkevich J. 77320
Turner E. E. 77204
Turner H. A. 77156
Turner W. E. S. 78773
Tutwiler T. S. 79159
Tyczkowski E. A. 78195
Tympl M. 78479

U

Ubbelohde A. R. 77617
Ueberreiter K. 78319
Uesugi S. 79287 п
Uffer A. 79406 п
Uher O. 77248 К
Ulsenheimer G. 80156 п
Umbach H. 78628 п
Unruh C. C. 79599 п
Uraneck C. A. 79503
Urban W. 79042
Urbańczyk S. 79103
Urech H. 78046 Д
Urech H. J. 77970
Uzzan A. 79849

V

Vacek J. 71371
Vadehra K. 78142
Vahrenkamp G. J. 80275 п
Vaicum L. 77671
Valence M. 77650
Valenta P. 78586
Valentin F. 79894
Valkanas G. 77969
Vallee B. 78554
Valter V. 79880
Van Allan J. 78102
Vancura M. 79961
Vandecapelle H. P. C. 78774
Vander W. J. C. 79202 п
Van Gheluwe J. 79939
Van Itterbeek A. 79569
Van Keymeulen J. 77895
Van Lonen W. F. 80194 п
Van Paemel O. 79569
Vantu V. 77250 К
Van Tuyl H. H. 77269
Varadaiah V. V. 78287
Varadarajan S. 78138
Varley D. 79684
Vasey C. H. 79410 п
Vavřín F. 78877
Veerkamp T. A. 78372
Vegezzi G. 79909
Veibel S. 78083
Veijola V. E. 78096, 78100
Veit P. L. 78714
Venkataraman B. 77322
Venkataraman K. 78264
Venkataraman R. 80108
Venner H. 78584
Venugopalan M. 77594
Verburg W. 79746
Verduin J. 77669
Verhaegen L. 79569
Vernon C. A. 77987
Vesce V. C. 79707 п
Vickerstaff T. 79328
Viehe H. G. 78255
Vieru R. 80062
Vignoli L. 78383
Vigyazo G. 80296
Vilím O. 77532
Villani S. 80190
Villar G. E. 77815
Vincenz A. 79455
Vinea E. 79800
Vines R. G. 77564
Vinograd J. R. 77810
Vitagliano M. 79979
Vittum P. W. 79472 п
Vlăduţ N. 79805
Vlček A. A. 77735
Vodar B. 77432
Vogel R. C. 77862
Vogt E. 78821
Vogt H. R. 78265
Volf M. B. 78767
Volungis R. J. 78311
Voorhies A. 79125 п
Voorn M. J. 77807
Voorwijk J. F. 80328
Vos A. S. 80311
Voß K. 79739
Vousden P. 77365
Vromen S. 78198
Vystrčil A. 77746

W

Wacek A. 79722
Wachal A. 79091
Waddington T. C. 77511
Wadsworth M. E. 77595
Waesche H. 77769
Waeser B. 80210
Wagner C. 77440
Wahl H. 78174
Waight E. S. 77969
Wainer E. 78654 п
Wainwright T. 77390
Waite G. W. 80263
Walba H. 77686
Walden P. 77146
Waldhauser H. 77832
Waldron W. R. 79272 п
Walker D. I. 77369 77371
Walker H. L. 77458
Walker L. H. 80061
Walker W. C. 79678
Wall F. T. 77690, 78322
Wall M. E. 78229, 79866 п
Wallace R. H. 79994
Walmsley L. L. 79327
Walt J. P. 79927
Walter G. W. 78712
Walter H. 78317
Walter M. 78702 п
Walz E. 80094, 80098
Wang Y. N. 80223
Wapstra A. H. 77266
Ward S. 79271 п
Wardlaw W. 78010
Warf J. C. 77350
Wargotz B. 78265
Waring C. E. 77578
Warkentin J. 78005
Warner A. J. 79584 п
Warren A. V. 79621 п
Warwicker J. O. 78307
Wassermann A. 77675
Watanabe D. 77387
Watanabe Y. 78099
Waterhouse R. B. 79669
Waterman H. I. 79055
Waters E. H. 78857
Waters W. A. 77937, 78035 К
Watkins W. M. 78213
Watson W. F. 79500
Watt G. W. 78469
Wayne W. J. 79602 п
Webb G. M. 79127 п
Webber T. G. 79715 п
Weber E. 77655
Weber F. 79323
Weber H. H. 77360
Weber J. Q. 77972
Weber U. 77526
Weber W. C. 80373 п
Weberpals F. W. 80028
Webster H. A. 80260
Weck H. I. 79258 п
Wedepohl P. T. 77439
Weeks B. M. 77659
Wegerle D. 80160
Wehner P. 79384 п
Wehr W. 79639 п
Weidinger A. 78309

Weihe A. 79397 П
Weil B. H. 79019
Weil J. A. 77320
Weingaertner E. 77497
Weinmayr V. 79270 П
Weisburger E. K. 78130
Weisburger J. H. 78130
Weiss D. E. 80340
Weiss E. J. 77376
Weiss H. 80032
Weiss U. 79416 П
Weissberger A. 79472 П
Welborn J. I. 79068
Welliver L. G. 79454
Wells A. A. 80375 П
Wells C. F. 77942
Wells F. V. 79484
Welty A. B. 79123 П
Wendland R. 78601
Wendlandt R. 80195 П
Wendler L. 78755
Wendot R. C. 77691 Д
Wendt A. S. 79698 П
Wenker K. 80096
Wente V. A. 78780
Werber T. 77211
Werner R. L. 78004
Wertz J. E. 77325
West G. W. 77394
West H. J. 80250
West L. E. 79456
West T. S. 78381
Westland G. J. 77362
Wheatley E. W. 79613 П
Wheeler D. M. S. 78259
Wheeler G. K. 79705 П
Wheeler K. W. 79294 П
Whetstone J. 77471
Whistler R. L. 78216
White E. E. 80424
White N. E. 77519
Whiteside H. 79710 П
Whitley A. 78010
Whittemore O. 78845
Whyte C. B. 79022
Wibaut J. P. 77185
Wickstrom A. 78214
Wideqvist S. 77999
Wiedermann A. 79763
Wieland T. 78007
Wiggins T. J. 79632 П
Wightman C. E. 77939
Wijk W. R. 80311
Wilcock C. C. 77157
Wiles L. A. 78017
Wilkinson F. B. 80121
Willbanks O. L. 77137
Willi A. V. 77946
Williams A. E. 79736
Williams O. B. 79950
Williams T. T. 78613
Williams V. A. 77945
Williamson W. O. 78790
Willis D. 78161
Willis H. A. 78316
Wiloth F. 78359
Wilputte-Steinert L. 77607
Wilson M. 77169
Winding C. C. 77219
Winfield M. E. 77590
Winkelmann H. 78770
Winkler C. A. 77576, 77712
Winkler G. 79904 П
Winter S. S. 77786
Winterhalder L. 79266 П
Wintersberger K. 78643 П 78644 П
Wiseman G. 79358 П
Wiśniewski W. 80170
Wissing O. 80021
Wittcoff H. 79609 П
Wittig G. 77977
Wittig G. 78188
Wittmann E. 80356 П
Wittwer C. 77949
Witzmann 77208
Woertz B. B. 79155 П
Wöger K. 79958
Wohlfarth E. P. 77445
Wolf A. P. 77996
Wolf C. N. 79267 П, 79269 П
Wolfe R. 77441
Wolff G. A. 77462
Wolfhard H. G. 77626
Wood C. W. 78669
Wood D. L. 78278
Wood J. K. 78294
Wood J. O. 79152 П
Woods D. W. 78320
Wooley H. W. 77480, 78280
Woolf C. 79189 П
Work R. N. 78326
Wray J. R. 78294
Wright I. 77849
Wright L. M. 77770
Wronski M. 78541
Wulf H. D. 78082
Würsch J. 77970
Würz A. 79317 П

X

Xuong N. D. 78132

Y

Yaeger L. L. 79638 П
Yamagata N. 77326
Yamakawa K. 78257
Yanagita M. 78257
Yasumori I. 77567
Yates O. W. 78957
Yates P. 77310
Yega 77388
Yoke III J. T. 77868 Д
Young D. W. S. 79264 П
Young J. R. 77608
Young J. T. 78000
Young V. V. 79431 П
Yule P. A. A. 80110
Yvernault T. 77606

Z

Zaheer S. H. 79841
Zahn E. A. 79672
Zanh H. 79317, 80160
Zankl W. 79059
Zappa L. 77265
Zeerleder A. 77173
Zeiss H. 77965
Zeldes H. 77317
Zelley W. G. 78746 П
Zendle B. 78568
Ziegler G. 78763
Ziegler K. 79181 П, 79182 П, 79252 П
Ziegler M. 77855
Zieliński J. 78961
Zijll-Langhout W. C. 79055
Zimmer E. 77265
Zimmerman H. E. 78002
Zimmerschied W. J. 79129 П, 79130 П
Zinnes H. 78081
Zinszer H. J. 77437
Živanovic D. 78453
Złotowski I. 77181
Zollinger H. 77943, 77949
Zosel K. 79182 П
Zoubovsky P. 80011
Zuckerman K. 79635 П
Zukowski H. 78819
Zuman P. 77746
Zurakowski M. 80170
Zurlo N. 80438
Zwolinski B. J. 7756
Zygadło J. 77533
Zýka J. 78390

აგლაძე რ. 78707
გრძელიშვილი ძ. 78707
სირბილაძე ა. 79914
ხაჩიძე ო. 79980

三解省三 78438
三崎剛 78619
三浦重義 77754
上池修 78760
上原康夫 80197, 80198
下瀨育郎 77475
不破敬一郎 78495
天野開一 77452
中川正澄 77936, 78059
中村典道 77728
中村壽雄 80274
中埜邦夫 78409
中原昭次 77838
中島操 79179
中澤忠久 80193
中澤浩一 78106
丸谷貞次郎 79686
久保田尙志 78058, 78061
井上茂樹 79556
井上時 78915
井手平三郎 80200
井本稔 78282, 78292, 78329, 78330, 78331, 78332, 78334, 78357
井出道明 78164
井野英郎 80394
五井滿寛 78110
仁木榮次 77732
仁田勇 78306
內山均 80115
今井宣久 77679
伊藤卓爾 78658
伊藤みよ子 78530
佐竹一夫 77778
佐々木喜代 79916
佐野慄 77818
伴彰一 78184
佐塚昭人 78409
佐藤伸 77567
佐藤武四郎 78619
佐藤專八 78938
佐藤惠子 78489
佐藤進 79077
俵信次 80273
入坂賴勝 78748
八木忠翁 78165
八木裕 78626
前田量三 78183
加藤左治 78916
加藤武 78492
加藤輔一 77476
加藤嘉文 78173
加藤滋男 79510
包光田 79297
野嶺新 B. C. 78233
北川康生 78653
北村一夫 78289
有富夏美 79543
原臣義彰 78936
原保義郎 78937
卯員田秀隆 78136
原田千三 78869
古川淳二 79506
吉田文平 78939
吉木文武 77218
古田安雄 78008
吉田善一 78173, 79556
吉村長藏 78402
名川方敏 78247
向井克憲 79829
和田俊洋 79179
品川睦明 77731, 78454
坂井渡 78788
坪內幸惠 78106
堀內光 78097
鹽谷繁雄 77452
外山修 78008
外山健三 80112
大川勝昭 78165
大木道則 79179
大永幸隆 80285
大岩正芳 78357
大津隆行 78282, 78292 78330
大原英一 78397
大澤文夫 77679
大澤祥擴 80193
太田時男 77541
太幡利一 78530
妹尾四郎 78251
李首貞 78192
安盛岩雄 77567
安藤一夫 80112
宮崎正藏 77652
宮島全世 78747
富田眞雄 78244
寺川敏治 78119
小川喜代一 80284
小山明 80284
小夫家良正 80197, 80198
小田良平 78062, 78173, 79162, 79163, 79164, 79295, 79556, 79573
小竹無二雄 78057
小池榮二 78165
小西謙三 78110
小牧高志 78858
小林一 78647
小林正光 78484
小林英一 80376
小林謙之助 78164
小林義隆 78549
小泉正夫 77571
小島穎男 78011
小野喬雄 78654
小幡彌太郎 79686
山口一孝 78530
山口秀夫 78244, 80274
山田肇 78117
山田嘉典 78654
崎山太郎 78361
岡田典昌 78626
岡田清治 78185
岡本宏章 78748
岡本悟一 78117
岡本喜八郎 78117, 78118
岡崎英博 78333
岡雛久郎 78647
岩井信次 79691
岩永榮一 78641
岩尾順一 78241
岩倉義男 77200
島田欣二 78858
崎川範行 79077
山崎一雄 77295, 77877
川田寛 80116
川合眞一 78170
川杉滿壽子 79077
川野義男 78520
川端修一 78520
市川淨 78170
平井英二 80289
平林正也 78917
幸勝主税 78241
庄野唯衛 78098
後藤俊夫 78114
志賀淺水 78932
抜見英夫 78241
新良宏一郎 78492
新垣忠男 78089
日野篤夫 80116
早川數馬 80278
曾山進 79528
曾木隆次 80283
木下圭三 78101

木村穎基 78619
本田雅健 78409
村上信三 78222
村上増雄 78012
村越昌彦 77790
松元邦治 79939
松井壽 78089
松田正美 80274
松田祥三 77190
松本哲朗 79226
松尾博 77731, 78454
松浦松雄 79916
松浦信 78106
桐山茂 78334
桐山隆文 80109
格拉別次基 77234
柴田桂治 78914
柴沼七郎 80255
桑田勉 79549, 80193
桑原仁太郎 78165
栗岩治雄 80072
根津弘幸 78454
森田章 77488
植田夏 77383
植嶋稔郎 78760
植木義一 80394
楊文治 77677
楊寛 77138
楠田貢典 78706
椿隆行 78760
横良之 77728
榎徹 79918
横山和吉 80115
槌田龍太郎 77839, 77839
横井敏子 78136
横手正夫 78164
樫村壽雄 79568
櫻井浩 77646
武田英吉 78862, 78871
武野正三 77396
武藤浩 79918
武藤覺 78470
水野俊一 78872
水野義久 78551
水渡英二 77388
永井英夫 78397
永井彰一郎 78631
永松政俊 77788
永野卓三 78622
池上宏 80072
池村恭一 80274
河合登 80200
河合俊雄 78626
河野哲郎 78489
波爾寧諾夫 A. E. 78449
浮田純二 78336
清山哲郎 77788
清水文治 78247
清水亘 80109
淺原照三 78333
湯川泰秀 78012, 78013
渡邊市郎 78652
渡邊猪之助 80285
溝部義宣 80274
漆原義之 79179
澤村泰造 80394
澤芳郎 78183
浜津洋 78185
瀬戸正二 78097
瀬崎幸 77728
能田誠 78329
片岡英世 78242
猪木四郎 80273
猿谷九萬 80112
猿野琳次郎 79916, 79917
甘納哥 Л. И. 78544
田中早苗 78170
田中信行 77733
田中清一 80072
田中雅美 78760
田中館イ木 78165
田代三郎 78622
田村郁子 78183
田所宏行 78306
田邊良久 78187
町田充作 80201
白川研藏 78184
目村雄 78251
相見久次 78654
石田寛 78631
石村朗 78653
岩崎一布 80278
石塚博 78650
砂川玄俊 78185
磯部育子 78489
福田矩彦 77818
福島清吾 78530
和田次郎 80279
秦弘 79543
稽如運 78019
稲垣瑞穂 78222
窪川谷 78008
竹井俊郎 80116
竹内茂雄 77754
竹田律富次 77822
竹生信 77541
竹本常松 78222
竹本喜一 78331
竹林松二 78089
箕浦有 78334
米田雅彦 78184
細川幸雄 78289
細井潤三 78859
織田健一 77790
胡秉方 78191
船久保英一 78550
船岡正男 78641
茂庭菊弘 80194
若野滴二 77646, 77754
芙非特可夫 77234
莫里達維爾 T. И. 78721
菅原勇次郎 80193
藤田重文 80384
藤永太一郎 78405
藤村義郎 78626
藤谷卓巳 78402
藤原鎮男 77876
西田政三 79506
西原利夫 80394
谷田博 78183
谷崎太吉 78136
谷敏行 79549
幸島敦 78626
近藤平三郎 78242
近藤信一 77646
近藤泰夫 78870
野溝靖璋 78492
進藤益男 77646
達納納耶夫 H. A. 78544
鄒克毅 79321
野日芳明 79917
野村男次 80059
金子曾政 78289
金庭延慶 78111
金庭滋子 78111
金澤孝文 78631
鈴木一成 78164
鈴木信一 78934, 78935
鈴木茂 78165
鈴木桃太郎 77653
鈴木瑞枝 78489
鈴木稔 78247
長谷川猛虎 80289, 80292
長澤不二男 79226
門脇宏和 78717
關本誠吾 80255
踏太根郎 77743
關集三 78306
阿部久二 78653
阿部清 77422
阿野藤七 79917
陳萬義 78192
青木米作 80201
須藤俊男 77892
飯田博子 78165
馬場茂雄 78106
馬場義雄 78242
高井明 78136
高木鋭一 79226
高林昇 78168
高林利秋 78808
高橋三雄 78210, 78211
高橋治男 80194
高橋秋水 78098
高橋等 78116
高橋喬 80116
鮫島正義 78241
鳥居鉄也 78467
黄子卿 77677
黄憂雲 78357
黄嘯孫 77139
齊藤武男 77790
齋藤信房 80188
齋藤信彦 77476
アーサー・エル・ジョーンズ 80357
アーネスト・シー・ミルベルガ 80357

عز الدين فراج 78685

УКАЗАТЕЛЬ ДЕРЖАТЕЛЕЙ ПАТЕНТОВ

Abbott Labs. 79436
AB Hjorth B. A. & Co. 80355
AB Pumpindustri 80461
AB Rosenblads Patenter 80367
AB Separator 79863
Allied Chemical & Dye Corp. 79189, 79192, 79219, 79223, 79392, 79618
Alois Vogt 80280
Aluminium Co. of America 78746
American Chemical Paint Co. 80276
American Cyanamid Co. 78649, 79224, 79249, 79250, 79279, 79285, 79288, 79291, 79300, 79434, 79604, 79605
American Home Products Corp. 79218
American Tobacco Co. 80157
American Viscose Corp. 79621
Amino Acids, Inc. 80183
Anglo-Iranian Oil Co. Ltd 79115
Anspon H. D. 79598 п
Arco C. 79709
Armour & Co. 79428, 79579
Armstrong Cork Co. 79629
Asahi Garasu Kabushiki Kaisha 78939
Aschaffenburger Zellstoffwerke Akt. Ges. 79420
Aseptic Thermo Indicator Co. 80145
Atlas Powder Co. 79381, 79872, 79901
Badische Anilin-& Soda-Fabrik Akt. Ges. 78629, 78643—78645, 79207, 79213, 79309, 79310, 79375, 79646, 79696, 80181, 80356
Beecham Research Lab. Ltd 79228, 79235
Benckiser J. A. G. m. b. H. Chemische Fabrik 80180
Bergwerksverband zur Verwertung von Schutzrechten der Kohlentechnik G. m. b. H. 78628
Bird & Son, Inc. 79644
Bjorksten Research Lab. Inc. 79638
Böhme Fettchemie G .m. b. H. 80178
Borax Consolidated Ltd. 78642
Bradford Dyers Association Ltd 79361
British Oxygen Co. Ltd 79697
British Petroleum Co., Ltd 79116, 79132, 79137
British Thomson-Houston Co., Ltd 78928, 80203
British United shoe Mashinery Co., Ltd 79647
Byk-Gulden Lomberg, Chemische Fabrik G. m. b. H. 79266
Cassella Fabwerke Mainkur Akt. Ges. 79217, 79366
Colgate-Palmolive Co. 79871, 79497
Collin F. J. Akt. Ges. zur Ververtung von Brennstoffen und Metallen Dortmund 79004
Commercial Solvents Corp. 79431
Commonwealth Industrial Gases Ltd. 78626
Compagnie General D'Electro Ceramique 78911
Compagnie Générale de Télégraphie Sans Fil 78904, 78919
Comptoir des Phosphates de l'Afrique du-Nord 78674
Corning Glass Works 78895
Courtaulds Ltd 79205, 79811
Centre National de la Recherche Scientifique 79251
Centre National de la Recherche Scientifique et Lab. Central des Pouders 78655
Chemical Construction Corp. 78673
Chemische Fabrik Theodor Rotta 79372
Chemische Verwertungsgesellschaft Oberhausen m. b. H. 79195
Chemische Werke Albert 79620, 79711
Chemische Werke Buna 79194
Chemische Werke Hüls Akt. Ges. 79211, 79259, 79590
Chemstrand Corp. 79807
Ciba Akt. Ges. 79301, 79302, 79354, 79358, 79403, 79406, 79423, 79424, 79425
Cilag Akt. Ges. 78703, 79284, 79392, 79405
Cilander Akt. Ges. 79816

Cie Fse des Matières Colorantes 79356
Creamery Package Mfg. Co. 80370
Davis-Young Soap Co. 79714
Dental Fillings Ltd 79594
Der Niederländische Staat, vertreten durch De Directie van de Staatsmijnen in Limburg 79002
Deutsche Edelstahlwerke 80207
Deutsche Vacuum Oil Akt. Ges. 79133
Devoe & Reynolds Co., Inc. 79200
Deutsche Gold-und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler 78914, 79196, 79397, 80179, 80195
Dick A. B. Co. 79645
Didier-Werke Akt. Ges. 78918
Distillers Co. Ltd 79201, 79209, 79225
Dominion Rubber Co., Ltd 79247, 79596
Dorr Co. 78618, 80373
Dow Chemical Co. 79191, 79202, 79583, 79601
Dow Corning Corp. 79243, 79275, 79376, 79619
Dreyfus C. 79187, 79188, 79613
Du Pont de Nemours E. I. and Co. 78662, 79180, 79190, 79193, 79208, 79236, 79237, 79270, 79272, 79282, 79289, 79307, 7908, 79350, 79465, 79602, 79713, 79715
Duisburger Kupferhütte 78621
Dunlop Rubber Co., Ltd 79624
Dynamit-Akt. Ges. vermals Alfred Nobel & Co. 79639, 80366
Eastman Kodak Co. 79215, 79264, 79461, 79464 79472, 79599, 79808, Edeleanu G. m. b. H. 79145
Ered Fear Co. 79698
Eric Risistor Corp. 78906
Esso Research and Engineering Co. 79119, 79123, 79125, 79134, 79142, 79159, 79204, 79695, 79869
Etablisements Blin et Blin 79355
Etablisements Georges Bobet et Cie 79374
Ethyl Corp. 78698, 79156, 79254, 79255, 79257, 79269
Fabriques de Produits Chimiques de Thann et de Mulhouse 78648
Farbenfabriken Bayer Akt. Ges. 79268, 79360, 79363, 79364, 79368, 79399, 79414, 79437, 79467, 79617, 79626, 80204, 80360
Farbenfabrik Wolaren 79245
Farbwerke Hoechst Akt. Ges. vormals Meister Lucius & Brüning 78639, 78660, 79227, 79232, 79274, 79283, 79299, 79303, 79357, 79401, 79421, 79426, 79432, 79447, 79712
Fertilizers&Chemicals, Ltd 78672
Filmfabrik Agfa Wolfen 79810
Film-und Chemiefaserwerk Agfa Wolfen 79809
Firestone Tire & Rubber Co. 79521, 79523, 79650
Foster Wheeler, Ltd 79140
Fuel Research Corp. 78677
Geigy J. R., Soc Anon. 78704, 79304, 79305, 79398
General Aniline & Film Corp. 79214, 79273, 79277, 79466, 79598
General Electric Co. 79651
General Mills Inc. 79293, 79609, 79874, 79906
General Motors Corp. 78750, 80277
Ges. für Agri kultur und Technik m. b. H. 79445
Ges. für Teerverwertung m. b. H. 79592
Glanzstoff Courtaulds G. m. b. H. 79812
Godfrey L., Cabot Inc. 79153
Goodrick B. F. Co. 79229, 79707
Hans Christoph Riedel 78898
Heberlein & Co Akt. Ges. 79369, 79814
Henkel & Cie G. m. b. H. 79233
Heraeus W. C. G. m. b. H. 78646
Herbert Richter 80149
Hercules Powder Co. 79262, 79265
Hodogaya Kagaku Kogyo Kabushiki Raisha 78652
Hoffmann-La Roche & Cie 78702, 79411, 79415
Holding Luxembourgeoise «Inventa». 79902
Hunter Metallic Products Corp. 79706
Ilford, Ltd 79873
Imperial Chemical Industries Ltd 79271, 79303, 79410
Industrielackwerke G. m. b. H. 79699
Infilco Incorp 80371
Interchemical Corp. 79702, 79717
International Mineral & Chemical Corp. 79238, 80185
International Standard Electric Corp. 79584
International Telephone and Telegraph Corp. 79652
Institut für angewandete Mineralogie 78930
Institut Textile de France et Centre de Recherches Textiles 79351
Iwaki Semento Kabushiki Kaisha 78936
Johns-Manville Corp. 78940
Johnson & Hohnson 79216
Joseph Bancroft & Sons Co. 79373
Josef Schäfer 79006
Kabushiki Kaisha Hitachi Seisakusho 80196, 80201
KAFO Kasein-Forschungs Ges. m. b. H. 80184
Kaiser Aluminium & Chemical Corp. 78921, 80194
Kalle & Co Akt. Ges. 79469—79471, 79622
Kamlet Lab. 79773
K. N. H. Corp. 79630
Knoll Akt. Ges. Chemische Fabriken 79412, 79413
Kodak, Ltd 79462
Kubota Tsutomu, Sugahara Jujiro 80193
Kukirol-Fabrik Kurt Krisp K. G. 79496
Kurt Vogelsang Akt. Ges. 79633
Lepetit S. p. A. 79395
Lever Brothers and Unilever Ltd 79870
LICENTIA Patent-verwaltungs G m. b. H. 78647
Loewe Opta Akt. Ges. 80206
Lonza Elektrizitatswerke and Chemische Fabriken Akt. Ges. 79595
Lubrizol Corp. 79248, 79276
Lukon, Inc. 79148
Maier-Bode H. 79245
Masonite Corp. 79649
Matsukaze Kogyo Kabushiki Kaisha 78917
May and Baker Ltd 79220
Meinecke Metallurgie G. m. b. H. 78651
Merck & Co., Inc. 79402, 79429
Merrell Wm. S. Co. 79294
Metallges Akt. Ges. 78929, 80351
Metals Disintegrating Co., Inc. 79704
Mezzera S. p. A. 79352
Minnesota Mining and Manufacturing Co. 79203, 79234, 79616
Mitsubishi Denki Kabushiki Kaisha 80200
Mitsubishi Kasei Kogyo Kabushiki Kaisha 79226
Monsanto Chemical Co. 78700, 79230, 79231, 79348, 79380, 79623, 79648
Murphy Chemical Co. Ltd 78701
National Foam System, Inc. 80460
National Lead Co. 79703, 79716 80275, 80462
National Research Council 78656
National Research Development Corp. 80146
Nihon Denki Kabushiki Kaisha 78658, 80284
Nihon Denki Kagaku Kabushiki Kaisha 80201
Nippon Monopoly Corp. 78641
North Thames Gas Board 78620
Norton Co. 78926
N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij 78622, 79151, 79197, 79586, 79607, 80369
N. V. Koninklÿke Pharmaceutische Fabrieken v/h Brocades-Stheeman & Pharmacia 79396
N. V. Onderzoekngsinstituut Research 79615
Olin Mathieson Chemical Corp. 79443
Owens-Corning Fiberglas Corp. 78897, 78899, 79383
Pan American Refining Corp. 79606
Parke, Davis and Co. 79278, 79393, 79433
Pellon Corp. 79815
Pennsylvania Salt Manufacturing Co. 78705
Perfogit Societa per Azioni 79614
Petrolite Corp. 80186
Phillips Petroleum Co. 79152, 79864, 80372
Phrix Werke Akt. Ges. 79813
Pittsburgh Consolidation Coal Co. 79003
Polyxor Chemical Co., Inc 79772
Pomosin-Werke G. m. b. H. 79904
Purdue Research Foundation 79188
Pure Oil Co. 79126, 79131, 79155
Raytheon Manufacturing Co. 79700
Refining & Marketing Co., Ltd 79157
Research Corp. 80352
Riedel-de Haën Akt. Ges. 78657
Robinson Foundation, Inc. 79441
Rohm & Haas Co. 79292, 79382, 79597
Rolls-Royce Ltd 79585
Ruhrchemie Akt. Ges. 78627, 78675, 78676, 79198, 79221, 79222, 80365
Runar Mauritz Rafaelsson Örnhjelm und Lilly Elvira Sevon 78659
Sadolin and Holmblad A/S 79280
Sandoz Akt. Ges. 79199, 79359
Schenley Industries, Inc. 79440
Schering Akt. Ces. 79422, 79427, 79439
Schultheis & Söhne 78902
Searle G. D. & Co. 79409
Seidlitz Paint and Varnish Co. 79708
Semtex Ltd 79632
Sell Development Co. 79120, 79160, 79281, 79246, 79608, 79580, 79591
Shadan Hojin Nihon Boira Kyokai 80285

Shell Refining & Marketing Col., Ltd 79161
Shibata Keiji Kato Hiroyuki 78914
Shinetsu Chemical Industries Co. 79287
Shinko Kinzoku Kogyo Kabushiki Kaisha 80274, 80283
Showa Denko Kabushiki Kaisha 78642
Siemens & Halske Akt. Ges. 79242
Silinwerk van Baerle & Co., G. m. b. H. 78640
Sinclair Refining Co. 79146, 80281
Soc. Anon. des Manufactures des Glaces et Produits Chimiques de Saint-Gobain, Chauny & Cirey 79286, 80410
Soc. Anon. pour les Applications de l'Electricité et des Gas Pares, ets Claude Paz & Silva 80202
Soc. Bergedorfer Eisenwerk Akt. Ges Astra Werke 80152, 80153
Soc. des Electrodes et Refractaires Savoie 78925
Soc. des Usines Chimiques Rhône-Poulenc 79377, 79408
Soc. Gle des Cires Françaises 79865
Sociétè Nobel Française 79694
Soc Le Carbone-Lorraine 78910
Socony Mobil Oil Co., Inc. 79128, 79135, 80408
Socony-Vacuum Oil Co., Inc. 79136
Soc. Parco Cny Inc. 79499
Soc Uslaf 79417
Stabilimenti di Ponte Lambro S. p. A. 79370
Stabilovolt G. m. b. H. 78949
Stamicarbon N. V. formerly Maatschappij voor Kolenbewerking Stamicarbon N. V. 80354, 80362 80363
Standard Oil Co. 79127, 79129, 79130, 79147, 79149, 79150, 79158, 79258, 79260, 79261, 79581, 80357, 80358
Standart Oil Development Co. 79121, 79139, 79142, 79183, 79184, 79582, 79603, 79631, 80361
Standard Packaging Corp. 80159
Steatite Research Corp. 78907
Steatit-Magnesia Akt. Ges. 78905, 78909
Sterling Drug Inc. 79442
Stoffel & Co. 79365
Stolzle Glasindustrie Akt. Ges. 78896
Süddeutsche Apparate-Fabrik G. m. b. H. 78908
Süd-West-Chemie G. m. b. H. 79637
Sun Oil Co. 79144
Supralux Leuchtstoff G. m. b. H. 80199
Sylvania Electric Products Inc. 78654
Tanabe Seiyaku Kabushiki Kaisha 78653
Teintureries Laval 79367
Tennessee Probucts and Chemical Corp. 78699
Tensora G. m. b. H. für technische und industrielle Erzeugnisse 80156
Texace Development Corp. 80286
Tintoria Comense S. p. A. 79362
Titan Co., Inc 78661 79378, 79379
Tokyo Shibaura Denki Kadushiki Kaisha 78748, 80197
Treadwell M. H. Co. Inc. 79347
Trenton Corp. 79643
Troponwerke Dinklage & Co. 79400
Trustees of Iowa College 79122
Udylite Corp. 78751
Unilever Ltd 79868
Union Carbide und Carbon Corp. 78743, 79244, 79253, 79642
Union Chimique Industrielle 79867
Union Française Commerciale et Industrielle 79498
Union Oil Co. of California 79210
United Aircraft Corp. 79611
United Products Co. 80148
Universal Oil Products Co. 79118, 79124, 80192
Upjohn Co. 79435, 79404
USA, the Secretary of Agriculture 79866
USA, the Secretary of the Navy 79384
Usines Chimiques Rhône-Poulenc 79241
U.S. Rubber Co. 79522, 79587—79589, 79625, 79627, 79628
U. S. Steel Corp 78745, 78924
Vanderbilt R. T. Co., Inc. 79705
Wacker-Chemie G. m. b. H. 79593
Warner-Hudnut, Inc. 79438
Wellcome Foundation, Ltd 79290
Werner & Pfleiderer 80150
Westinghouse Electric Corp. 78927, 80196, 80282
Wilhelm Schuler G. m. b. H. 78900
William R. Warner and Co., Inc. 79257
Wingfoot Corp. 79263, 79610
Yawata Iron Manufg. Co. 78923
Younghusband, Barnes & Co., Ltd 79256

Технический редактор *Т. П. Поленова*

Подписано к печати 7. III. 57 г. Тираж 4875 Формат 84×108 1/16 Заказ 1098
Печ. л. 51,66 Бум л. 15 3/4 Уч.-изд. л. 94,4.

2-я тип. Издательства АН СССР. Москва, Шубинский пер., д. 10

20
ХИМ

Цена 22 р. 50 к.

Printed in the USSR

XUM

XUM